

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”**

**ІВАНЕНКО ОЛЕНА ІВАНІВНА**

УДК 504.3.054; 699.871; 504.064.43

**НАУКОВІ ОСНОВИ ЗНИЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ РИЗИКІВ**  
**ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ**  
**ПІДПРИЄМСТВАМИ ВУГЛЕГРАФІТОВОГО ВИРОБНИЦТВА**

21.06.01 – екологічна безпека

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” Міністерства освіти і науки України на кафедрі екології та технології рослинних полімерів і у науково-дослідному центрі «Ресурсозберігаючі технології».

**Науковий**

**консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**ГОМЕЛЯ Микола Дмитрович,**  
Національний технічний університет України  
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”,  
завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів

**Офіційні**

**опоненти:**

доктор технічних наук, професор  
**ЗБЕРОВСЬКИЙ Олександр Владиславович,**  
Дніпровський державний технічний університет  
МОН України, завідувач кафедри екології  
та охорони навколишнього середовища

доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**ІВАНЮТА Сергій Петрович,**  
Національний інститут стратегічних  
досліджень при Президентові України,  
головний консультант відділу критичної інфраструктури,  
енергетичної та екологічної безпеки

доктор технічних наук, професор  
**ПЕТРУК Василь Григорович,**  
Вінницький національний технічний університет  
МОН України, директор Інституту екологічної безпеки та  
моніторингу довкілля

Захист дисертації відбудеться “20” квітня 2021 р. о 14.30 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 19, ауд. 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського” за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий “\_\_\_” березня 2021 р.

В. о. вченого секретаря  
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05  
д.т.н., професор

Т. О. Шаблій

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Захист повітряного басейну від забруднення токсичними викидами є надзвичайно важливим для України, де, не дивлячись на помітне скорочення промислових виробництв, значна частина потужних металургійних комбінатів, теплових електростанцій, підприємств по коксуванню вугілля, включаючи виробництво вуглеграфітової електродної продукції, нафтопереробних та хімічних підприємств суттєво забруднюють атмосферне повітря.

Монооксид вуглецю відноситься до одного з домінуючих забруднювачів навколишнього середовища. Так, в світі щорічно викидається в атмосферу 350–600 млн т монооксиду вуглецю в результаті антропогенної діяльності людини. За даними Державної статистичної служби, в Україні у 2019 році стаціонарними джерелами було викинуто у повітря 748,4 тис. т монооксиду вуглецю.

З екологічної точки зору СО – високотоксичний газ, небезпечний для життя, який призводить до гіпоксії, задухи і раптової смерті. Летальність від отруєння СО, що складає 17,5 % від загальної кількості інгаляційних отруєнь, становить найбільшу частку зареєстрованих смертельних інтоксикацій газами в світі у випадках, не пов'язаних з пожежею. Передбачається, що число жертв несмертельного отруєння, які страждають від постійного розладу нервової системи, перевищує вищезазначену цифру. Величина небезпеки для здоров'я, фатального і не фатального характеру, яка надходить від монооксиду вуглецю, є величезною, і отруєнь відбувається набагато більше, ніж це зараз виявляється.

Найбільша кількість монооксиду вуглецю спостерігається на індустріально розвинених територіях з високою концентрацією видобувних і обробних підприємств. У Запорізькій області, що входить в трійку найзабрудненіших областей України разом з Донецькою та Дніпропетровською, підвищене техногенне навантаження на повітря формується не тільки через значну кількість екологічно небезпечних об'єктів України, але й у зв'язку з неефективною роботою газоочисних споруд. Зокрема, скупчення в місті Запоріжжя промислових підприємств, таких як: ПАТ «Запоріжсталь», ПАТ «Запорізький завод феросплавів», ПрАТ «Український графіт», ПрАТ «Запоріжжкокс» та інші призвело до утворення території значного техногенного впливу. У складі викидів вказаних підприємств частка монооксиду вуглецю досягає 40–80 %.

З іншого боку, серед українських промислових підприємств ПрАТ «Український графіт» займає одне з чільних місць, будучи провідним виробником у світі вуглеграфітової продукції для сталеплавильних, феросплавних електродугових печей металургійних та машинобудівних підприємств, анодів магнієвих електролізерів, катодів алюмінієвих електролізерів, футеровки доменних, феросплавних печей і електротермічних агрегатів хімічної промисловості тощо. Якщо врахувати, що у викидах ПрАТ «Український графіт» присутній монооксид вуглецю у кількості 42 %, в цілях підвищення екологічної безпеки підприємства та впровадження в виробничий процес концепції більш чистого виробництва необхідно розробляти заходи по зниженню викидів монооксиду вуглецю димових газів, що утворюються,

головним чином, у печах випалювання при виробництві електродів. При цьому необхідно також враховувати присутність у димових газах смолистих речовин, що значно посилюють негативний вплив монооксиду вуглецю як на працівників електродного виробництва, так і на особливо чутливі групи населення.

Ще одним суттєвим кроком для досягнення світових стандартів більш чистого виробництва є впровадження у виробничий процес подібних підприємств науково-технічних рішень, спрямованих на скорочення питомих витрат природного газу при прожарюванні вуглецевого матеріалу та підвищення енергоефективності печей графітування для отримання високоякісних електродів для металургії. Дані заходи сприятимуть підвищенню конкурентоздатності відповідної продукції на світовій арені, зміцненню стратегічно-важливих секторів вітчизняної економіки та сталому науково-технічному розвитку технології вуглеграфітового і електрометалургійного виробництва.

Таким чином, вирішення проблеми викидів монооксиду вуглецю в атмосферне повітря та зниження його негативного впливу на здоров'я населення в зоні впливу, а також скорочення питомих витрат матеріальних ресурсів та енергії в технологічних процесах на прикладі ПрАТ «Український графіт» є досить актуальним та вимагає впровадження дієвих та низьковартісних заходів без суттєвого переоснащення виробництва.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та у науково-дослідному центрі «Ресурсозберігаючі технології» відповідно до наукових планів фундаментальних і прикладних досліджень НДЦ «РТ» на замовлення ПрАТ «Український графіт» в межах науково-дослідних робіт: «Розробка технічних рішень, спрямованих на зниження концентрації монооксиду вуглецю при роботі печі № 10» (2011 р., № 804/18882/31, автор – виконавець теми); «Научно-техническое сопровождение внедрения процесса продольной графитации» (2017 р., № 804/1780313/21, автор – виконавець теми); «Розробка науково-технічних рішень, спрямованих на зниження вмісту монооксиду вуглецю (СО) у відхідних газах від печі обпалу № 10» (2018 р., № 804/1880245/29, автор – відповідальний виконавець теми); «Розробка технічних рішень з подачі повітря в зону прожарювання обертової печі» (2019 р., № 804/1980350/04, автор – виконавець теми).

**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є створення наукових засад підвищення екологічної безпеки підприємств вуглеграфітового виробництва шляхом впровадження у виробничий процес науково-технічних рішень, спрямованих на зниження викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів печей випалювання електродів, скорочення питомих витрат матеріальних ресурсів та енергії в технологічних процесах прожарювання вуглецевого матеріалу і графітування електродів.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

– проаналізувати негативний вплив викидів монооксиду вуглецю печей випалювання електродів на прикладі ПрАТ «Український графіт» та оцінити ризик економічних збитків внаслідок надзвичайних ситуацій через наявність

шкідливих речовин понад ГДК;

- визначити склад газових викидів печей випалювання електродів та оцінити вплив компонентів електродних заготовок і пересипки на утворення монооксиду вуглецю та смолистих речовин у газових викидах;

- створити експериментальну установку для проведення процесу випалювання вуглецевих матеріалів і оцінити вплив температури, концентрації кисню в газовій фазі та виду вуглецевого матеріалу на склад газових викидів;

- встановити вплив температури, концентрації кисню, діоксиду вуглецю, парів води та діоксидмарганцевого каталізатора на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки;

- розробити модифіковані оксидами та феритами  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ -каталізатори на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища та оцінити ефективність їх застосування для окиснення монооксиду вуглецю;

- визначити кінетичні особливості процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря у присутності діоксидмарганцевого каталізатора на основі цеоліту та провести розрахунок каталітичного реактора окиснення монооксиду вуглецю, розміщеного безпосередньо в печі випалювання електродів;

- розробити модифіковані оксидами та феритами  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ -каталізатори на основі промислового газобетону, оцінити ефективність їх застосування для окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин і надати рекомендації по використанню газобетонних блоків у печах випалювання електродів;

- проаналізувати доцільність застосування діючого обладнання обертових печей прожарювання вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва та оцінити вплив однокомпонентної вуглецевої теплоізоляційної шихти у печах графітування на зниження викидів монооксиду вуглецю.

*Об'єктом дослідження є підвищення екологічної безпеки процесів термооброблення вуглецевих матеріалів на підприємствах вуглеграфітового виробництва.*

*Предметом дослідження є процеси виділення монооксиду вуглецю та смолистих речовин при прожарюванні, випалюванні та графітуванні вуглецевих матеріалів, каталітичного окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин.*

**Методи дослідження.** Експериментальні дослідження газовиділення проводились безпосередньо у печах випалювання і графітування ПрАТ «Український графіт» та на створених експериментальних установках. Хімічний склад газових викидів визначали за допомогою газоаналізатора VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair. Склад основних елементів зразків каталізаторів на основі цеоліту визначався мікрорентгеноспектральним аналізом шліфа, зламу та поверхні, виконаного при застосуванні скануючої електронної мікроскопії з використанням обладнання SELMI PEM-106I. Даний прилад використовувався також для візуалізації топографії поверхні зразків каталізаторів. Структурні параметри зразків каталізаторів на основі цеоліту та промислового газобетону

визначалися низькотемпературними методами адсорбції/десорбції азоту з використанням сорбтометрів Nova Quntachrome 4200e та Sorptomatic 1990 відповідно, застосовуючи методи BET, BJH, DFT. Фазовий склад вищевказаних зразків визначався за допомогою якісного рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-2. Фазовий склад зразку порошку поверхні каталізатора визначався за допомогою якісного рентгенофазового аналізу, проведеного на дифрактометрі Rigaku Ultima IV. Для визначення вмісту активного компонента каталізатора на поверхні вуглецевого матеріалу пересипки застосовували метод окисно-відновного титрування, на поверхні цеоліту – атомно-абсорбційний метод з використанням спектрофотометру AAS-1N.

Вивчення кінетики процесу окиснення монооксиду вуглецю на одержаному каталізаторі та розрахунок каталітичного реактора окиснення монооксиду вуглецю базувались на роботі реактора з нерухомим шаром каталізатора в режимі ідеального витіснення. Для підтвердження отриманих результатів роботи кінетичного реактора використовувалось програмне забезпечення CHEMCAD 7.1.5.

Дослідження процесу газифікації вуглецевого матеріалу ґрунтувались на методах математичного моделювання на базі DPM для суміші реагуючих газів із врахуванням турбулентного режиму течії, теплового випромінювання та взаємодії з дискретною твердою фазою. Верифікація розробленої числової моделі виконувалась з використанням програмного продукту ANSYS Fluent з даними розрахунків за програмою CEA NASA.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- вперше проведено оцінку ризику економічних збитків унаслідок назвичайних ситуацій через наявність шкідливих речовин понад ГДК з урахуванням адаптованого підходу, що застосовується у Європейському Союзі;
- вперше виконано комплексні дослідження з моделювання процесів випалювання вуглецевих матеріалів та встановлено вплив виду вуглецевого матеріалу, температури, концентрації кисню в газовій фазі на склад газових викидів;
- вперше запропоновано для окиснення монооксиду вуглецю використання термоантрацитної пересипки печей випалювання вуглеграфітового виробництва як матеріалу носія для нанесення каталітичного шару активного компонента діоксиду марганцю;
- розроблено окисно-металеві каталізатори на основі природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища та отримані нові експериментальні дані щодо їх каталітичних властивостей для окиснення монооксиду вуглецю;
- вперше визначено кінетичні особливості процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря у присутності виготовлених зразків окисно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту, що дозволяє стверджувати про перебіг процесу у внутрішньо-дифузійній області, тобто реакція не лімітується дифузією CO з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора;
- вперше отримано окисно-металеві пористі каталізатори на основі промислового газобетону, що мають покращені кінетичні характеристики порівняно з каталізаторами на основі цеоліту для окиснення монооксиду вугле-

цю та смолистих речовин;

- вперше застосовано феритний матеріал в якості перспективної сировини для каталізаторів окиснення СО на основі промислового газобетону, що забезпечує найвищий ступінь конверсії монооксиду вуглецю серед досліджуваних зразків модифікованих матеріалів та гарантує цільове використання отриманих шламів в процесах очищення від іонів важких металів травильних розчинів та відпрацьованих електролітів нанесення гальванічних покриттів металургійних виробництв;

- удосконалено теоретичні засади моделювання процесів газифікації частинок вуглецевого матеріалу в континуально-дискретній постановці, що включає тринадцять глобальних реакцій, з яких чотири – гетерогенні і дев'ять – гомогенні, та підтверджує можливість генерації синтез-газу за рахунок спалювання відходів виробництва – пилової фракції коксу і теплоти матеріалу, що надходить з обертової печі;

- дістали подальшого розвитку способи вибору більш дешевої однокомпонентної теплоізоляційної шихти на основі графітованого коксу, що дозволить зменшити витрати природного газу на нагрівання електродів у печах графітування та приведе до суттєвого зниження викидів монооксиду вуглецю.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає у розробці інноваційних технічних рішень проблеми очищення димових газів підприємств вуглеграфітового виробництва від шкідливих забруднюючих речовин, а саме отриманні окисдно-металевих каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю і летких смолистих речовин в газовій фазі, що базуються на:

- використанні вуглецевого матеріалу пересипки печей випалювання електродів, при цьому застосування каталізатора відбувається безпосередньо у технологічному процесі термообробки електродних заготовок, що не вимагає спеціального устаткування та не потребує значних капіталовкладень;

- застосуванні дешевого та доступного матеріалу природного походження – цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища, який запропоновано розміщувати в контейнерах у вогневих каналах камер, що підігріваються димовими газами, печей випалювання електродних заготовок, що в порівнянні з існуючими аналогами не потребує будівництва окремих споруд каталітичних реакторів;

- створенні промислового газобетону з каталітичними властивостями, сформовані блоки якого, з отворами визначеного розміру, легко та зручно можуть бути встановлені на поверхні пересипки під склепінням камер печей випалювання та демонтовані при завершенні кампанії випалювання.

Екологічну безпечність застосування модифікованої термоантрацитної пересипки в печах випалювання аргументовано тим, що малий відсоток у її складі діоксиду марганцю не спричиняє труднощів утилізації відпрацьованих гранул. Щодо каталізатора на основі цеоліту, його використання обґрунтовано отриманням з відпрацьованих сорбентів для очищення марганцевмісної природної води, простотою утилізації та нетоксичністю у випадку захоронення або зберігання на звалищах. Застосування відпрацьованих газобетонних блоків

на виробництві умотивовано приведе до зменшення витрат на будівельні потреби.

Верифікація розробленої числової моделі підтверджує доцільність проведення процесу газифікації вуглецевого матеріалу не в спеціалізованому обладнанні, а в безпосередньо технологічному, зокрема в барабані-охолоджувачі обертової печі. При цьому модернізація барабана-охолоджувача полягає в організації системи подачі вуглецевої пилової фракції разом з водяною парою та розведеного гарячими димовими газами повітря, що надходить у процес газифікації частинок вуглецевого матеріалу. При використанні одержаного синтез-газу з відходів пилової фракції значно зменшуються витрати високовартісного природного газу та забезпечується дотримання вимог екологічної безпеки підприємства.

Натурні випробування з використанням модифікованої діоксидом марганцю пересипки та цеоліту в печах випалювання на ПрАТ «Український графіт» показали, що вказані каталізатори можуть бути успішно використані в промисловості з досягненням нормативу на викиди монооксиду вуглецю в димових газах. Промислове випробування технології отримання каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю, проведене на ТОВ «Орієнтир-Буделемент», підтвердило можливість отримання модифікованих феритними матеріалами та діоксидом марганцю газобетонних блоків з високими механічними та каталітичними характеристиками. Впровадження вищевказаних технічних рішень у виробничий процес, включно з використанням в печах графітування однокомпонентної пересипки на основі кам'яновугільного коксового дріб'язку розміром фракції до 6 мм, може принести очікуваний економічний ефект в розмірі 3 млн грн. Оформлені відповідні акти випробувань.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачем сформульовано мету досліджень, визначені методи і розроблені способи досягнення поставленої мети шляхом вирішення окреслених науково-технічних задач, виконані експериментальні дослідження, проведені числові експерименти, теоретично обґрунтовані, математично оброблені, інтерпретовані та узагальнені отримані результати досліджень. В наступних роботах викладені основні результати дисертаційної роботи, які отримані та опубліковані автором самостійно [9, 12] або в співавторстві [1–8, 10–11, 13–31].

Особистий внесок здобувача в спільних друкованих працях:

- математично обґрунтовано необхідність розробки технічних рішень щодо зменшення викидів монооксиду вуглецю на ПрАТ «Український графіт» та розроблено методологію оцінки загроз та ризиків внаслідок надзвичайних ситуацій техногенного походження [7, 10];
- визначено склад газових викидів безпосередньо в печах термообробки вуглецевих матеріалів та оцінено вплив компонентів електродних заготовок і пересипки, температури, концентрації кисню та витрати газової суміші на утворення монооксиду вуглецю і смолистих речовин в викидах [1, 3, 6, 17, 23, 26, 27];
- проведено оцінку впливу кінетичних факторів на вміст монооксиду вуглецю у газових викидах печей випалювання електродів [4, 24];



- проведено порівняльну характеристику застосування каталізаторів різних типів для окиснення монооксиду вуглецю [8];
- досліджено використання термоантрацитної пересипки печей випалювання електродів як матеріалу для нанесення каталізатора діоксиду марганцю для підвищення інтенсивності окиснення монооксиду вуглецю та зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря монооксидом вуглецю [5, 7, 10, 25, 28];
- обґрунтовано комплексне використання природного цеоліту-кліноптилоліту Сокирницького родовища в якості екологічно безпечного складового компонента каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю [16, 21];
- досліджено окисдно-марганцеві каталізатори на основі цеоліту та розроблено технічне рішення для їх використання шляхом розміщення в контейнерах в камерах печі випалювання [11, 29];
- визначено кінетичні особливості процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря в присутності виготовленого окисдно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту [19, 20];
- визначено ефективність застосування феритних матеріалів в якості каталізатора окиснення монооксиду вуглецю та підтверджена можливість комплексного використання магнетиту в природоохоронних заходах [2, 13, 14, 22, 30];
- запропоновано технічне рішення з подачі повітря разом з вуглецевою пиловою фракцією та гарячими димовими газами в зону прожарювання обертової печі для генерації та використання синтез-газу [15];
- встановлено температурну залежність концентрації монооксиду вуглецю під час нагрівання багатокомпонентної та однокомпонентної теплоізоляційної шихти [18, 31].

Моделювання процесу газифікації вуглецевого матеріалу здійснювалось разом із к.т.н., с.н.с. Лелекою С. В.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи були повідомлені та обговорені на наступних наукових конференціях: науковій конференції молодих учених «Охорона водного басейну та контроль якості води» (Київ, 2004); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (Миколаїв, 2012); The IX International Youth Science Environmental Forum «Еcobaltica-2012» (Санкт-Петербург, 2012); XX, XXI Міжнародних науково-практичних конференціях «Екологія. Людина. Суспільство» (Київ, 2019, 2020); XIII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (Миколаїв, 2019); X Міжнародній науково-практичній конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (Чернігів, 2020); X Всеукраїнській науково-практичній Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» ТЕБ-2020 (Ірпінь, 2020); VIII Scientific conference «Fundamental and applied research in modern science» (Харків, 2020); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (Дніпро, 2020).

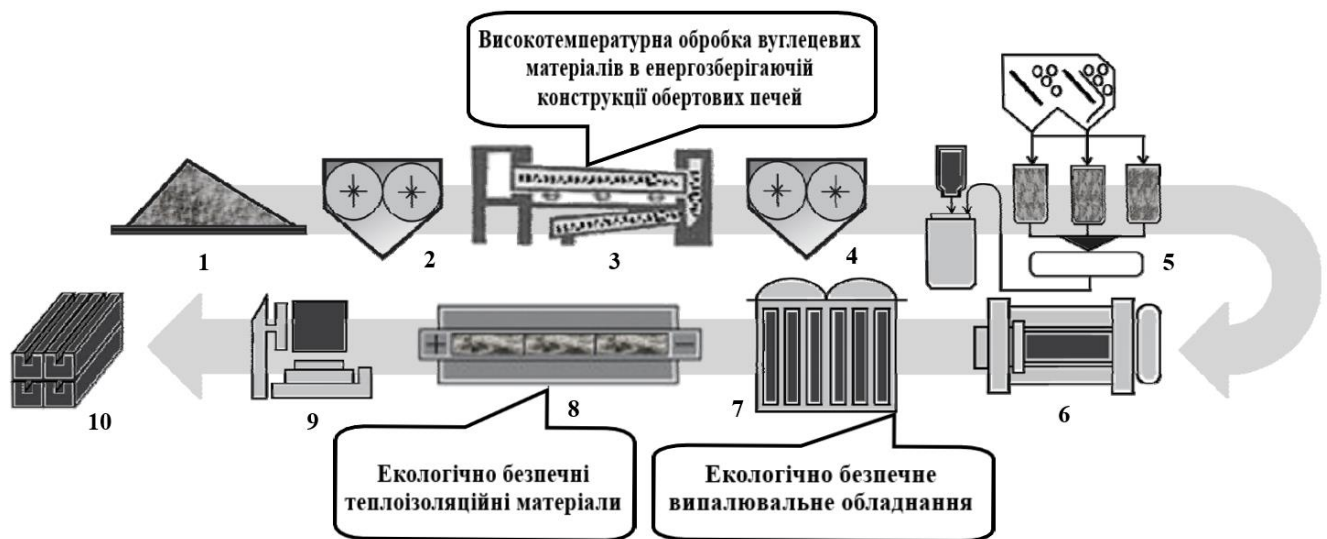
**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 31 наукову працю, в тому числі: 2 монографії, 19 статей у наукових фахових виданнях, з яких 5 статей у виданнях, індексованих у наукометричній базі Scopus (Q2, Q3), 10 тез доповідей у збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (385 найменувань на 40 сторінках) і 4 додатків (на 26 сторінках), 113 рисунків, 57 таблиць. Обсяг основного тексту становить 323 сторінки, з них площу 31 сторінки повністю займають рисунки та таблиці. Загальний обсяг роботи складає 417 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету роботи, завдання та методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення результатів роботи, наведено особистий внесок здобувача у виконану роботу.

У **першому розділі**, присвяченому аналізу науково-технічної та патентної інформації, показано, що в цілях підвищення екологічної безпеки вуглеграфітового електродного виробництва (рис. 1) необхідно розробляти захо-



- 1 – вуглецева сировина; 2 – подрібнення сировини; 3 – прожарювання сировини; 4 – подрібнення прожареної сировини; 5 – приготування вуглецевої маси; 6 – пресування «зелених» заготовок електродів; 7 – випалювання «зелених» заготовок електродів; 8 – графітування електродів; 9 – механічна обробка електродів; 10 – готові вироби

Рисунок 1 – Технологія отримання вуглеграфітової продукції

ди по зниженню викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин димових газів, що утворюються головним чином у печах випалювання та графітування електродів. Створення енергозберігаючої конструкції обертових печей прожарювання також дозволить знижувати емісію шкідливих компонентів

димових газів, враховуючи зменшення споживання газоподібного енергоносія та використання вуглецевмісних відходів виробництва.

Для зменшення витрати природного газу в технології виробництва вуглецевого матеріалу пропонується застосовувати синтез-газ. Для генерації синтез-газу передбачається використовувати модернізоване діюче обладнання барабана-охолоджувача печі, пилову фракцію термообробленого матеріалу, що уловлюється циклонами димососа, а також теплоту матеріалу та димових газів. При цьому модернізація барабана-охолоджувача полягає в організації системи подачі вуглецевої пилової фракції разом з водяною парою та розведеного гарячими димовими газами повітря, що надходить у процес газифікації частинок матеріалу. Крім того, внаслідок обертання матеріалу в барабані-охолоджувачі утворюється дрібна фракція термообробленого матеріалу, яка також бере участь у процесі газифікації. Проведений аналіз показав, що невирішеним залишилось питання доцільності застосування діючого обладнання обертючих печей з прожарювання вуглецевих матеріалів.

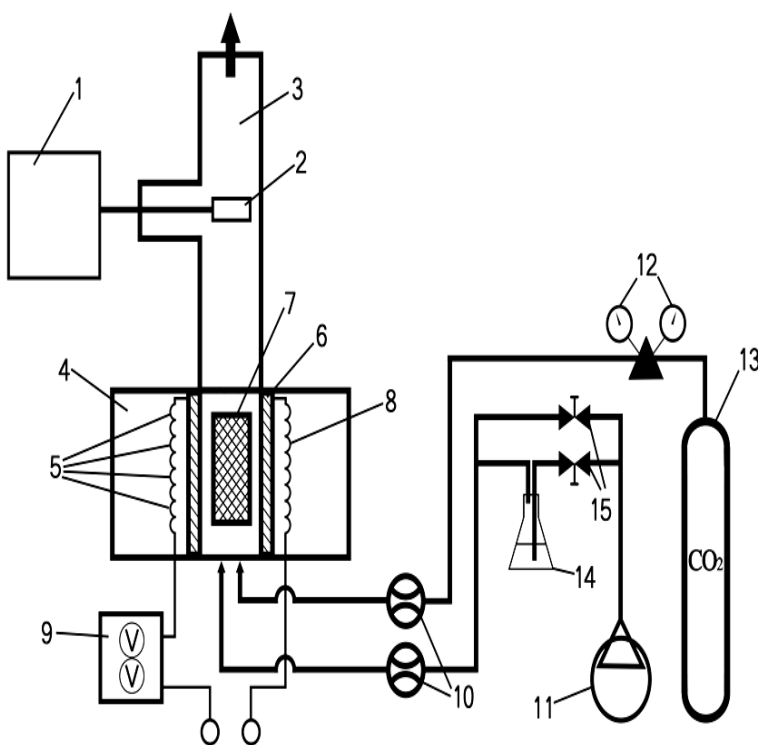
В результаті проведення детального патентного пошуку показано, що розробка способу виготовлення електроконтактних з'єднань та їх фіксації між електродними заготовками для забезпечення високої рівномірності теплоелектричних полів у колонах керна, а також способу формування колон керна, які складаються з електродних заготовок та електроконтактних з'єднань між ними та за межами печей Кастнера дають змогу істотно скоротити термін простоїв печей між кампаніями. Це дозволить розробити інтенсифіковані енергоефективні регламенти введення електричної потужності в піч Кастнера, які забезпечать мінімізацію питомих витрат енергії процесу графітування, що в цілому позначиться на підвищенні екологічної безпеки процесу графітування шляхом зменшення негативного впливу на довкілля.

Обґрунтовано, що підприємства вуглеграфітового виробництва при врахуванні важливості і масштабів можна віднести до критичної інфраструктури. Таким чином, існує необхідність в аналізі характеру змін надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру в умовах України, адаптації міжнародного досвіду щодо національної оцінки ризику для критичної інфраструктури, можливості його імплементації та практичного застосування в умовах України, оцінці ризику економічних збитків внаслідок надзвичайних ситуацій різного походження в Україні, акцентуючи увагу на надзвичайні ситуації унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих забруднюючих речовин понад гранично допустиму концентрацію в викидах підприємств вуглеграфітового електродного виробництва.

В результаті проведення порівняльного аналізу існуючих каталітичних систем знешкодження монооксиду вуглецю та смолистих речовин підсумовано, що в разі очищення димових газів промислових підприємств перспективним можна вважати використання в якості каталізаторів феритів різного походження. Підтвердженням цього є можливість розглядати цінність фериту як перспективного матеріалу з точки зору екологічного каталізу, оскільки в разі його використання будуть відсутні проблеми з його експлуатацією та утилізацією, так як ферит не токсичний і обмежено біодеградабельний.

Встановлено, що модифікований цеоліт може успішно використовуватись в якості носія активної фази каталізатора окиснення монооксиду вуглецю, враховуючи дешевизну, доступність, розповсюдженість в Україні, високі експлуатаційні характеристики та комплексність використання. Багатофункціональність забезпечується не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, використовуючи відпрацьовані сорбенти очищення марганцевмісних природних вод, які притаманні Україні, але і безпечністю в разі захоронення або зберігання на звалищах, так як компоненти каталізатора не є токсичними та мають природне походження. Альтернативним шляхом може стати утилізація відпрацьованого каталізатора без регенерації в технологіях отримання інших продуктів з застосуванням в новітніх природоохоронних заходах.

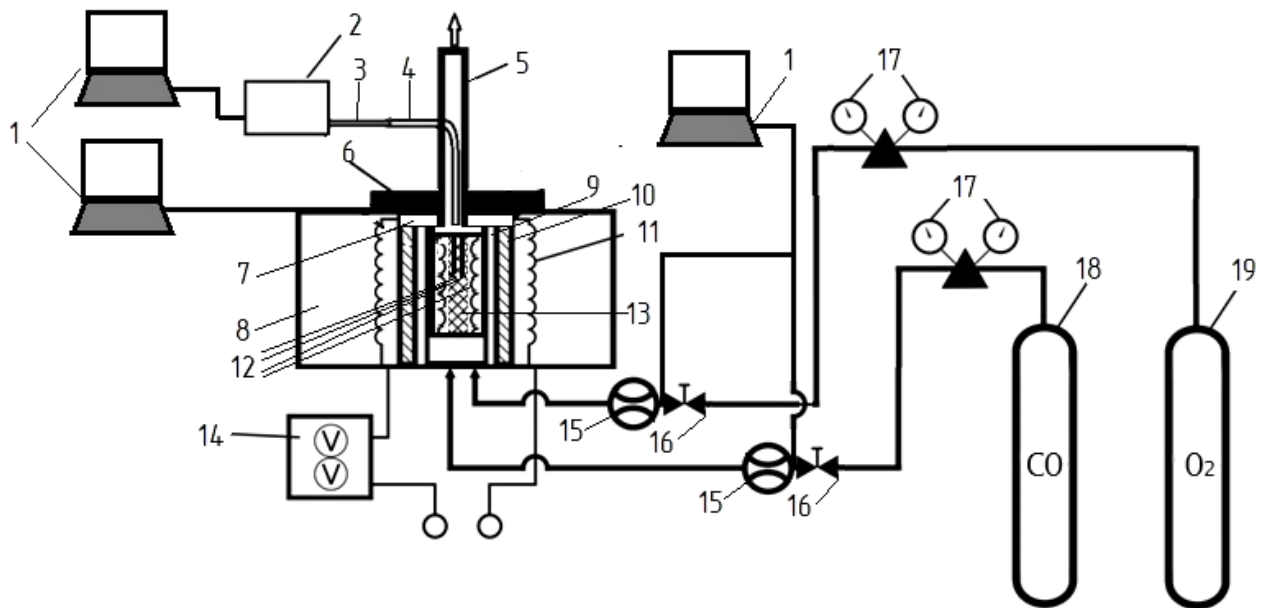
У другому розділі охарактеризовані об'єкти та методи досліджень. Ґрунтовно описані методики отримання оксидно-металевих каталізаторів на різноманітних носіях. Наведено точний опис створених експериментальних установок для фізичного моделювання процесів випалювання вуглецевих матеріалів та оцінки впливу температури, складу і витрати газоповітряної суміші в присутності каталізаторів на процеси газовиділення при випалюванні термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки (рис. 2); для дослід-



1 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 2 – газовідбірник газоаналізатора; 3 – труба для відведення газової суміші; 4 – термокамера; 5 – термопари; 6 – керамічна трубка; 7 – стакан із сітки з нержавіючої сталі; 8 – нагрівальний елемент; 9 – реле температури; 10 – ротаметри; 11 – компресор; 12 – редуктор; 13 – балон із вуглекислим газом; 14 – колба, заповнена водою; 15 – вентилі

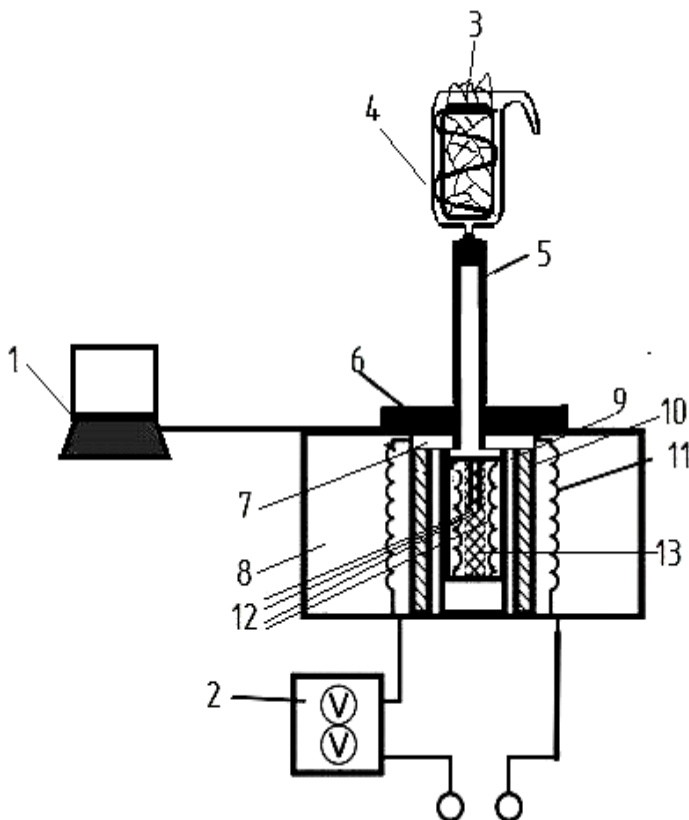
Рисунок 2 – Схема експериментальної установки для вивчення процесів газовиділення при випалюванні вуглецевого матеріалу

ження процесу окиснення CO в газовій суміші при використанні оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту та газобетону (рис. 3); для дослідження каталітичного процесу окиснення летких смолистих речовин (рис. 4). Описані методи досліджень структурних параметрів, вмісту основних елементів, загального фазового складу, структурних відмінностей та механічних



1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – газоаналізатор VARIO PLUS industrial analyzer MRU air fair; 3 – газовідбірник газоаналізатора; 4 – трубка для відбору газової суміші з камери в газоаналізатор; 5 – відведення газової суміші; 6 – металева прокладка; 7 – азбестова прокладка; 8 – термокамера; 9 – трубка із нержавіючої сталі; 10 – керамічна трубка; 11 – нагрівальний елемент; 12 – термопари; 13 – контейнер для каталізатора із сітки з нержавіючої сталі; 14 – регулятор температури; 15 – газові витратоміри; 16 – регулюючі клапани; 17 – редуктори; 18 – балон із монооксидом вуглецю; 19 – балон із повітрям

Рисунок 3 – Схема експериментальної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення монооксиду вуглецю



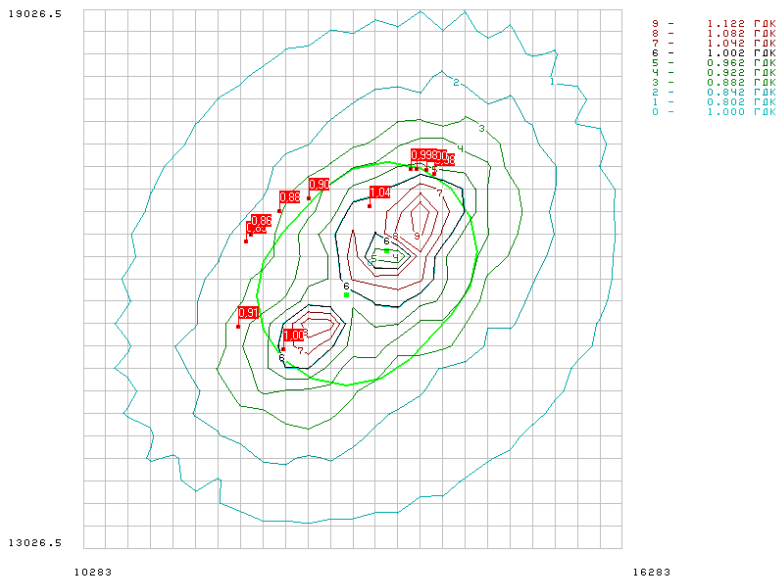
1 – цифровий інтерфейс вимірювань; 2 – регулятор температури; 3 – лід; 4 – вловлювач летких смолистих речовин; 5 – труба для відведення газової суміші; 6 – металева прокладка; 7 – азбестова прокладка; 8 – термокамера; 9 – трубка із нержавіючої сталі; 10 – керамічна трубка; 11 – нагрівальний елемент; 12 – термопари; 13 – контейнер для пресованої електродної маси та каталізатора із сітки з нержавіючої сталі

Рисунок 4 – Схема експериментальної установки для вивчення процесів каталітичного окиснення летких смолистих речовин

характеристик зразків каталізаторів. Наведено вихідні дані для розрахунку розсіювання забруднюючих речовин у атмосферному повітрі, що містяться у викидах підприємства електродного виробництва. Приведено методику оцінки ризику забруднення атмосферного повітря в Україні для критичної інфраструктури на прикладі країн Європейського Союзу з використанням матриці ризику.

У третьому розділі в результаті проведення оцінки впливу підприємств вуглеграфітового виробництва (на прикладі ПрАТ «Український графіт», м. Запоріжжя) на рівень забруднення довкілля з використанням автоматизованої системи розрахунку забруднення атмосфери «ЕОЛ-Плюс» (версія 5.3.8) (рис. 5) та безпосереднього вимірювання в димових трубах встановлено, що концентрація монооксиду вуглецю в викидах в атмосферне повітря перевищує нормативи викидів ( $250 \text{ мг/м}^3$ ), затверджені в Україні. Відповідно до Класифікатора надзвичайних ситуацій ДК 019:2010 обґрунтовано, що перевищення нормативів викидів монооксиду вуглецю в атмосферне повітря є вагомою підставою для визначення надзвичайної ситуації (НС) техногенного характеру, яка пов'язана з наявністю у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК, і порушення нормальних умов життя та діяльності людей на окремій території чи об'єкті.

Речовина 06000 / 337 Оксид вуглецю  
19026.5



Ізолінії концентрацій монооксиду вуглецю: 0 – 1ГДК; 1 – 0,802ГДК; 2 – 0,842ГДК; 3 – 0,882ГДК; 4 – 0,922ГДК; 5 – 0,962ГДК; 6 – 1,002ГДК; 7 – 1,042ГДК; 8 – 1,082ГДК; 9 – 1,122ГДК  
Рисунок 5 – Карта-схема розсіювання викидів монооксиду вуглецю при існуючому стані функціонування ПрАТ «Український графіт» з урахуванням фонових концентрацій

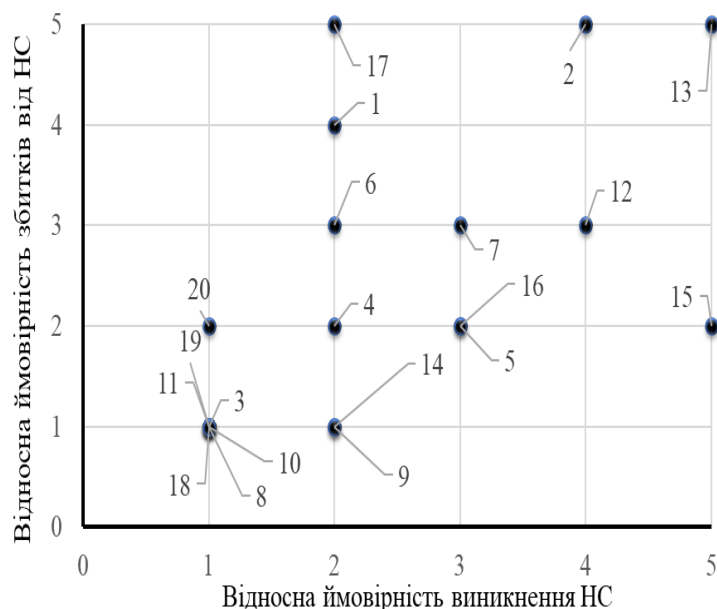
Отже, негативним фактором функціонування ПрАТ «Український графіт», який безпосередньо впливає на довкілля та здоров'я людей, є викиди монооксиду вуглецю в атмосферне повітря, що, в свою чергу, вимагає необхідності впровадження науково-технічних рішень по мінімізації викидів монооксиду вуглецю та дотримання санітарно-гігієнічних норм і нормативів на викиди згідно наказу Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309.

Враховуючи важливість і масштаби виробництва, в контексті розгляду ПрАТ «Український графіт» як екологічно небезпечного об'єкту Запорізької області (частка монооксиду вуглецю складає в кількості 42 % в загальному валово-

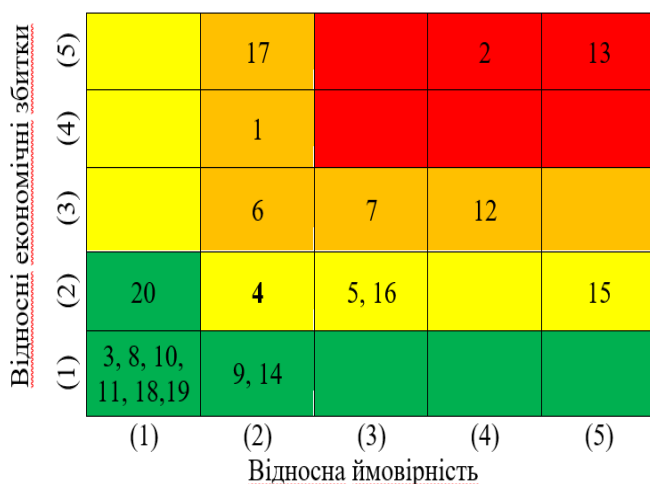


вому викиді) загалом підприємства по виробництву вуглеграфітової електродної продукції можна віднести до критичної інфраструктури.

З метою проведення національної оцінки ризику (National Risk Assessment) забруднення атмосферного повітря в Україні для критичної інфраструктури на прикладі країн Європейського Союзу було побудовано матрицю ризику розмірністю 5x5 як засіб для візуалізації результатів оцінки (рис. 6). Оцінка ризику економічних збитків від НС природного і техногенного



а



б

1 – НС унаслідок аварій, катастроф на транспорті; 2 – НС унаслідок пожеж, вибухів; 3 – НС унаслідок аварій з викиданням небезпечних хімічних речовин, корисних копалин на інших об'єктах (окрім аварій на транспорті); 4 – НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК; 5 – НС унаслідок раптового руйнування будівель і споруд; 6 – НС унаслідок аварій в електроенергетичних системах; 7 – НС унаслідок аварій у системах життєзабезпечення; 8 – НС унаслідок аварій систем телекомунікацій; 9 – НС унаслідок аварій на очисних спорудах; 10 – НС унаслідок аварій у системах нафтогазового промислового комплексу; 11 – Геофізичні НС; 12 – Геологічні НС; 13 – Метеорологічні НС; 14 – Гідрологічні морські НС; 15 – Гідрологічні НС поверхневих вод; 16 – НС, пов'язані з пожежами в природних екологічних системах; 17 – Медико-біологічні НС; 18 – Посягання на життя державного чи громадського діяча; 19 – Встановлення вибухового пристрою у багатолюдному місці, установі (організації, підприємстві), житловому секторі, транспорті; 20 – НС, пов'язані з нещасними випадками з людьми

Рисунок 6 – Залежність між відносними ймовірностями виникнення НС та економічними збитками від НС (а) і матриця ризику економічних збитків від НС (б)

походження проводилась згідно з наявними даними Державної служби України з надзвичайних ситуацій. При цьому за статистичними даними обчислювалась ймовірність виникнення надзвичайних ситуацій та ймовірність економічних збитків від них, і на цій основі формувалась відповідна залежність. Відповідно наданої інформації протягом попереднього десятиліття в Україні обсяг збитків через виникнення НС унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих (забруднюючих) і радіоактивних речовин понад ГДК складає більше 78 млн грн з ймовірністю виникнення 2,8 %. Результати оцінки засвідчили, що для даного підкласу НС відмічається середній рівень ризику економічних збитків з урахуванням адаптованого підходу Європейського Союзу, що підтверджує важливість і актуальність вирішення проблеми зниження забруднення атмосферного повітря від потужних підприємств вуглеграфітових виробництв, що відносяться до об'єктів критичної інфраструктури.

Для запровадження даного ризик-орієнтованого підходу та формування критеріїв віднесення екологічно небезпечних об'єктів до критичної інфраструктури було підготовано рекомендації для розроблення відповідних нормативно-правових актів і програм у сфері захисту критичної інфраструктури сумісно з експертами Національного інституту стратегічних досліджень. Запропонований в роботі підхід до оцінки ризику має підвищити оперативність та обґрунтованість прийняття управлінських рішень щодо зниження ризику економічних збитків від НС різного походження на об'єктах критичної інфраструктури України, що на сьогодні уповільнено через неспроможність функціонування у повному обсязі Урядової інформаційно-аналітичної системи з надзвичайних ситуацій.

**У четвертому розділі** шляхом розрахунку підтверджено виміряні на виробництві в димових газах печей випалювання електродів концентрації монооксиду вуглецю ( $3500\text{--}3700\text{ мг/м}^3$ ), утворення яких всебічно обґрунтовано частковим окисненням пересипки, а також дегазацією пеку в заготовках і окисненням сублімованих мікрокристаликів графіту з леткими смолистими речовинами ( $1000\text{--}1500\text{ мг/м}^3$ ).

Переважаю процеси утворення монооксиду вуглецю в печах випалювання відбуваються за рахунок окиснення вуглецю киснем або водою відповідно реакцій (1)-(3) або (4). Тобто при термічному розкладанні утвореного при температурі до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  переважно на поверхні вуглецевого матеріалу пересипки адсорбованого оксиду  $\text{C}_3\text{O}_4$  забезпечується вихід  $\text{CO}$  в два рази вищий, ніж  $\text{CO}_2$ , як видно за реакціями (1) та (2):



При розкладанні комплексу  $\text{C}(\text{C}_3\text{O}_4)$  при взаємодії з киснем  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$  утворюються в рівних молярних кількостях:



Водяна пара також взаємодіє з мікрокристаликами графіту, які виносяться



зі смолистими речовинами із пеку з утворенням монооксиду вуглецю:



У цілому, процес (4) ендотермічний і проходить при температурах вище 700 °С. Різке підвищення концентрації СО в димових газах відбувається при температурі заготовок 320-390 °С. При цьому в димових газах, що подаються на підігрів заготовок електродів з пересипкою, розрахований та вимірний вміст кисню сягає ~14 %, вміст парів води складає ~8 %. Виходячи зі складу димових газів, які містять кисень та пари води в великому надлишку в порівнянні з концентрацією монооксиду вуглецю, показано, що за даних умов монооксид вуглецю може практично повністю окислюватись до діоксиду вуглецю. Враховуючи, що в багатокамерних печах випалювання Рідгамера димовий газ рухається з попередньої гарячої до послідуєної більш холодної камери випалювання, то мінімізуючим параметром в процесі окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю є температура процесу.

Монооксид вуглецю перетворюється, в основному, при взаємодії з киснем в присутності водяної пари:



Встановлено, що конверсія монооксиду вуглецю може реалізуватися за рахунок реакцій радикального окиснення за реакціями (6)–(8) з гідроксил-радикалами і радикалами кисню, процес утворення яких є лімітуючим та визначає швидкість окиснення в цілому (табл. 1). Тому для збільшення швид-

Таблиця 1– Вплив температури на швидкість реакцій радикального окиснення

Температура, °С		300	350	400	450	500	550	600
Температура, К		573	623	673	723	773	823	873
$\dot{\text{O}}\text{H} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \dot{\text{H}}$ (6)	Константа швидкості, $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$1,51 \cdot 10^{12}$	$1,71 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{12}$	$2,08 \cdot 10^{12}$	$2,25 \cdot 10^{12}$	$2,42 \cdot 10^{12}$	$2,57 \cdot 10^{12}$
	Константа швидкості, $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$7,28 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^1$	$1,03 \cdot 10^2$	$7,35 \cdot 10^2$	$4,05 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^4$	$6,89 \cdot 10^4$
$\dot{\text{H}} + \text{O}_2 = \dot{\text{O}}\text{H} + \dot{\text{O}}$ (7)	Швидкість реакції, $(\text{моль}/\text{см}^3)^{1/2}/\text{с}$	$9,73 \cdot 10^{-10}$	$1,40 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$	$9,82 \cdot 10^{-7}$	$5,41 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	$9,21 \cdot 10^{-5}$
	Константа швидкості, $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$5,36 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \cdot 10^{-1}$	4,67	$2,88 \cdot 10^1$	$1,44 \cdot 10^2$
$\dot{\text{H}} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \dot{\text{O}}\text{H}$ (8)	Швидкість реакції, $(\text{моль}/\text{см}^3)^{1/2}/\text{с}$	$1,94 \cdot 10^{-14}$	$2,61 \cdot 10^{-12}$	$4,14 \cdot 10^{-11}$	$4,43 \cdot 10^{-10}$	$3,61 \cdot 10^{-9}$	$2,22 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$
	Константа швидкості, $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$							

кості реакцій (6), (7) в даному випадку необхідне застосування каталізаторів і збільшення вмісту водяної пари.

У п'ятому розділі показано, що в результаті фізичного моделювання процесів випалювання вуглецевих матеріалів (рис. 7) зміщення температур інтенсивного утворення монооксиду вуглецю у виробничих умовах в сторону зни-

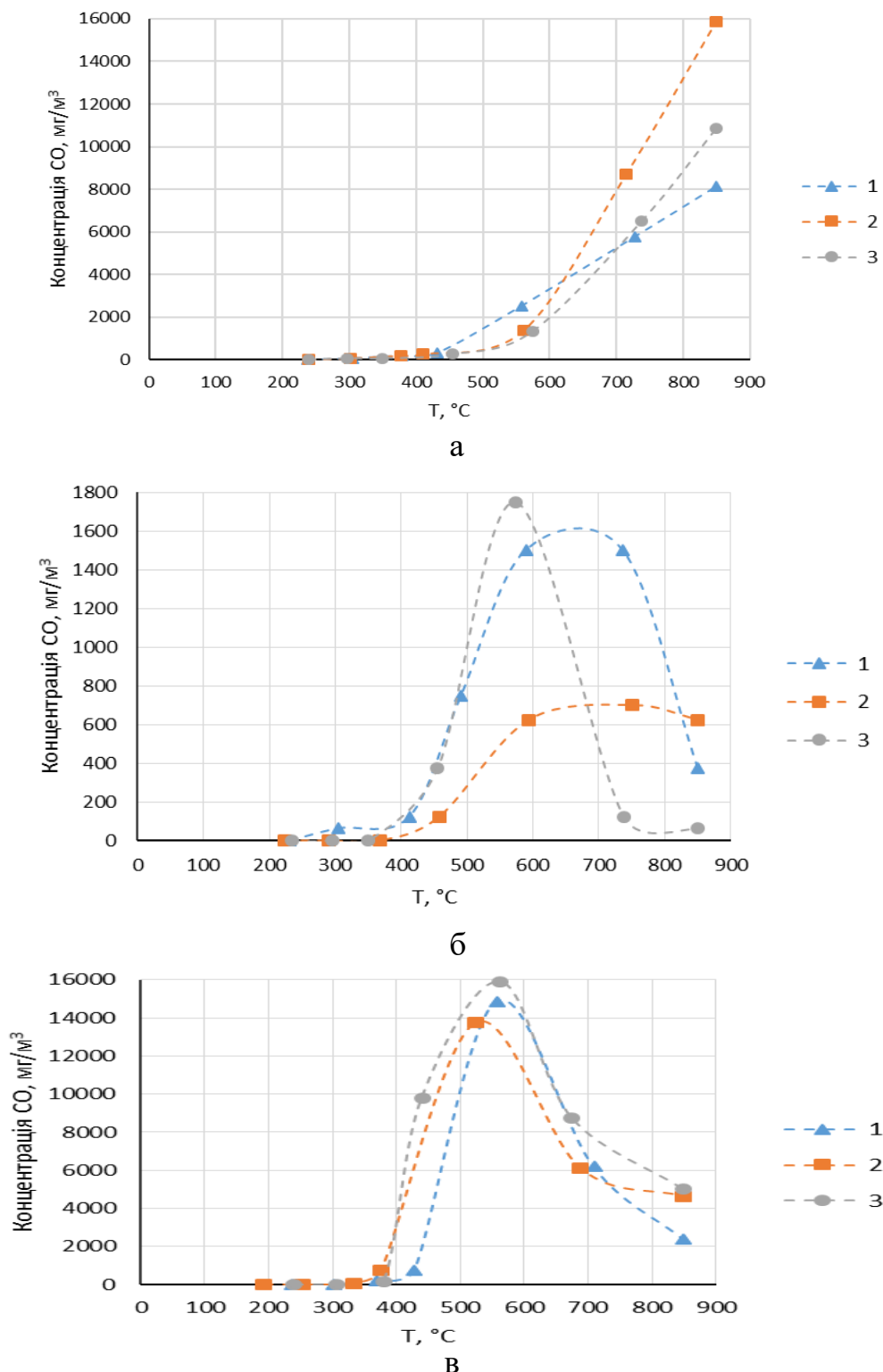


Рисунок 7 – Зміна концентрації монооксиду вуглецю з температурою в газовій суміші, пропущеній через термокамеру, завантажену термоантрацитною пересипкою крупністю 2,8-6 мм ( $m \sim 450$  г) (а), гранульованим пеком марки Б1 ( $m = 5$  г) (б), шихтою для виробництва електродів (компоненти представлені в табл. 2) ( $m = 450$  г) (в) при витраті газів,  $\text{дм}^3/\text{годину}$ : 131,4 (1) ( $[\text{O}_2] = 13\text{--}15\%$ ); 98,4 (2) ( $[\text{O}_2] = 15\text{--}16\%$ ); 60,0 (3) ( $[\text{O}_2] = 17\text{--}18\%$ )

Таблиця 2 – Характеристика компонентів шихти для виробництва електродів

Матеріал	Термоантрацит			Графітована стружка	
Гранулометрія, мм	6–28	28–1	Тонкий помел	6–1	1–0
Вміст у шихті, %	23	17	30	12	18

ження температур порівняно із експериментальною установкою пояснюється значно повільнішим нагріванням вуглецевого матеріалу у виробничих умовах. На виробництві температура електродів з пересипкою в середньому зростає на 1-3 °С за годину, в умовах використання експериментальної установки при обов'язковому дотриманні теплового регламенту печі випалювання температура від 20 до 850 °С піднімається за 7 годин, тобто ~120 °С за годину. У виробничих умовах фрагменти вуглецевого матеріалу, леткі поліциклічні смоли, що здатні до легкого окиснення, окиснюються при тривалому нагріванні за більш низьких температур, ніж у експериментальній установці.

При фізичному моделюванні при температурі до ~400 °С немає помітного виділення монооксиду вуглецю при нагріванні пересипки, гранульованого пеку та шихти (рис. 7). При подальшому нагріванні пересипки до 850 °С концентрація монооксиду вуглецю суттєво зростає (рис. 7, а). В разі нагрівання пеку максимальна концентрація СО в залежності від витрати газу досягається при температурах 570–650 °С (рис. 7, б). Як видно, пек завдяки наявності великої кількості летких речовин забезпечує найвищу швидкість окиснення вуглецю, що утворюється в результаті піролізу з виділенням монооксиду вуглецю, та суттєво за цим показником переважає пересипку. Проте швидкість окиснення монооксиду вуглецю до діоксиду вуглецю при температурах, вищих 650 °С, переважає швидкість утворення СО, яка суттєво знижується при завершенні процесу утворення коксу підчас термообробки пеку. При використанні шихти для виготовлення електродів максимум виділення монооксиду вуглецю досягнуто при температурах 520–570 °С, значно нижчих ніж для пересипки та гранульованого пеку, що обумовлює стійкість пресованої заготовки до окиснення (рис. 7, в). Отже, якраз окиснення вуглецевого матеріалу пересипки вносить переважний вклад в суттєве перевищення нормативу викидів монооксиду вуглецю на виробництві.

Для оцінки впливу температури, складу та витрати газової суміші (табл. 3)

Таблиця 3 – Залежність температури в термокамері, концентрації монооксиду вуглецю та кількості утвореного монооксиду вуглецю від часу нагрівання термоантрацитного вуглецевого матеріалу пересипки при концентрації кисню в газовій суміші, %: 14,06 (1), 15,50 (2), 17,50 (3), 20,95 (4) при витраті газової суміші ~350 дм<sup>3</sup>/годину

t, год	T, °C				[CO], мг/м <sup>3</sup>				Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
0	21	20	20	18,6	0	0	0	0	0	0	0	0
1	265	270	258	219	63	0	0	0	0,0532	0	0	0
2	339	335	320	335	187	125	63	63	0,1580	0,1015	0,0472	0,0580
3	394	393	396	421	250	188	250	500	0,2112	0,1526	0,1872	0,4642
4	490	476	513	541	1125	438	313	4688	0,9506	0,3556	0,2344	4,3525
5	644	634	653	665	5125	3000	5312	4125	7,3303	2,4356	3,9809	3,8295
6	795	785	731	847	7188	16125	11188	6375	6,0735	13,0915	8,3764	5,9118
7	850	850	850	860	4875	13125	9875	7375	4,1191	10,6559	7,3937	6,8470
Σ Q <sub>CO</sub>									15,896	26,8115	20,1509	21,410

практичний інтерес викликає розрахунок значення питомої кількості утвореного за одиницю часу монооксиду вуглецю, приведенного до одиниці маси вуглецевого матеріалу ( $Q_{CO}$ , мг/(г·год)). Проведені дослідження показують, що в виробничих умовах забезпечена необхідна кількість кисню (~14 %) в димових газах для окиснення монооксиду вуглецю, що підтверджує доцільність подальшого проведення технологічного процесу випалювання саме при існуючих на виробництві параметрах газової суміші. При продуванні атмосферного повітря при температурах 680–850 °С підвищення питомої кількості утвореного CO пов'язане з порівняно максимальною утвореною кількістю діоксиду вуглецю та, відповідно, з проходженням реакції:



Проведення випробування в ізотермічних умовах при температурах 400, 500, 600 та 700 °С та концентрації кисню 14 % протягом 4 годин показало, що при зменшенні швидкості підйому температури заготовок можна досягти зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів (рис. 8). Визначено, що

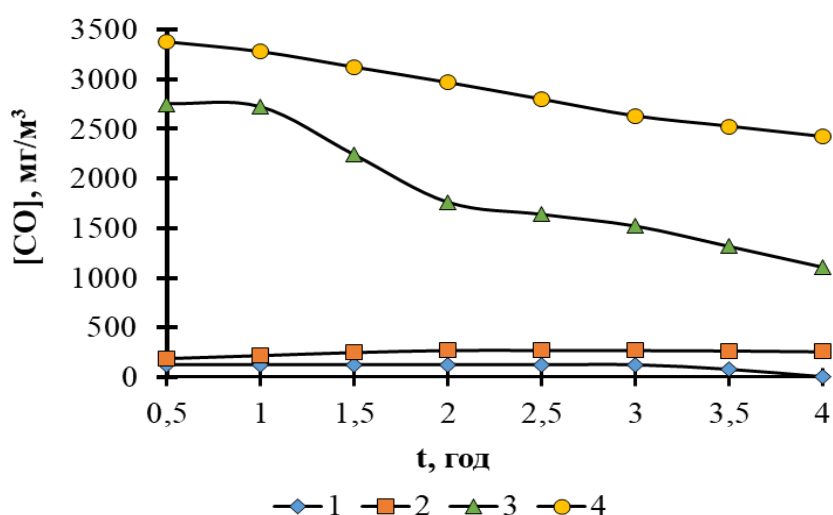


Рисунок 8 – Залежність концентрації монооксиду вуглецю від часу продування суміші повітря та CO<sub>2</sub> через термокамеру з концентрацією кисню ~14 % при витраті газової суміші ~500 дм<sup>3</sup>/годину за температури, °С: 400 (1); 500 (2); 600 (3); 700 (4)

при температурах 400 та 500 °С утворювалися незначні кількості монооксиду вуглецю, що пов'язано з відносно невисокою швидкістю реакцій вуглецевого матеріалу пересипки з киснем, парами води та діоксидом вуглецю. При 600 °С концентрація CO знижувалась з 2750 мг/м<sup>3</sup> до 1113 мг/м<sup>3</sup>, а при 700 °С – з 3375 до 2421 мг/м<sup>3</sup>. Очевидно, що при зниженні швидкості підйому температури заготовок при концентрації кисню 14 % можна досягти дегазації заготовок при концентрації CO в газовій суміші на рівні 125–270 мг/м<sup>3</sup>.

При використанні повітря, насиченого водяною парою (табл. 4), було досягнуто суттєвого зниження концентрації монооксиду вуглецю до 1085–1133 мг/м<sup>3</sup> за високих температур 847–885 °С. Очевидно, це пов'язано із прискоренням реакції конверсії CO парами води за рахунок підвищення концентрації водяної пари у газовій суміші. Так як дана реакція суттєво впливає на процес при температурах вище 700 °С, то при температурах 415–630 °С вона не сприяла зниженню вмісту монооксиду вуглецю у газовій суміші завдяки

Таблиця 4 – Зміна концентрації монооксиду вуглецю в потоці повітря при продуванні його через термокамеру із термоантрацитним матеріалом пересипки масою 380 г без насичення парами води (1) та при насиченні парами води (2) із температурою при витраті повітряного потоку 588 дм<sup>3</sup>/годину

t, год	T, °C		[CO], мг/м <sup>3</sup>		Q <sub>CO</sub> , мг/(г·год)	
	1	2	1	2	1	2
0	21	19	0,0	0,00	0,0000	0,0000
1	218	207	0,0	0,00	0,0000	0,0000
2	336	324	2,08	0,00	0,0031	0,0000
3	422	415	128,16	520,61	0,1970	0,8004
4	546	532	2233,13	3275,85	3,4371	5,0411
5	661	630	3893,75	4553,69	5,9924	7,0082
6	851	847	4738,71	1133,33	7,2930	1,7440
7	869	885	7213,24	1085,42	11,1027	1,6701

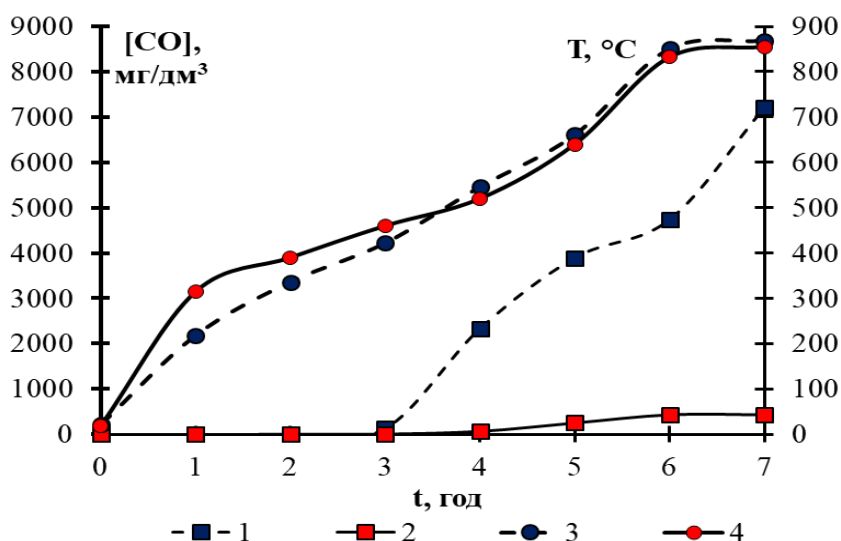


Рисунок 9 – Зміна концентрації монооксиду вуглецю (1, 2) в потоці повітря при продуванні його через термокамеру, завантажену немодифікованим (1, 3) та модифікованим MnO<sub>2</sub> вуглецевим завантаженням пересипки (2, 4), та температури вуглецевого завантаження (3, 4) при витраті газоповітряної суміші 588 дм<sup>3</sup>/годину

проходженню реакції (4).

Більш успішним було вирішення проблеми при використанні пересипки, яку модифікували 5 %-вим розчином перманганату калію з вмістом діоксиду марганцю в кількості 1,5 %. В даному випадку навіть при продуванні через пересипку, розміщену в термокамері, чистого повітря концентрація CO в газовій суміші була нижчою 70 мг/м<sup>3</sup> при температурі до 520 °C (рис. 9). Це значно нижчий показник, ніж при використанні немодифікованої пересипки. Якщо врахувати, що суттєвий ріст утворення CO відбувається при температурі заготовок 320–390 °C, то застосування модифікованої пересипки є дешевим, простим і зручним методом запобігання викидам монооксиду вуглецю в атмосферу в процесах випалювання електродів.

У шостому розділі визначено, що у випадку модифікування вуглецевого матеріалу 1 %- та 5 %-ми розчинами перманганату калію,

навіть при продуванні через пересипку, модифіковану 5 %-м розчином, чистого повітря питома кількість утвореного монооксиду вуглецю в газовій суміші складала 0,125 мг/(г·год), що відповідає 70 мг/м<sup>3</sup> (рис. 9). В порівнянні з пересипкою, модифікованою 1 %-м розчином перманганату калію, та немодифікованою пересипкою, цей показник нижче в 10 (1,248 мг/(г·год) або

769 мг/м<sup>3</sup>) та, відповідно, 73,5 (9,175 мг/(г·год) або 5875 мг/м<sup>3</sup>) рази, що обумовлено каталітичною дією MnO<sub>2</sub>, механізм якої переважно відображається реакціями:



В результаті впровадження науково-технічного рішення по зниженню викидів монооксиду вуглецю з використання модифікованої MnO<sub>2</sub> пересипки у виробничому процесі на ПрАТ «Український графіт» максимальна приземна концентрація СО на межі житлової забудови з урахуванням фоновго забруднення не перевищувала ГДКм.р. (5 мг/м<sup>3</sup>).



Рисунок 10 – Зовнішній вигляд вуглецевого матеріалу пересипки, модифікованої діоксидом марганцю з вмістом MnO<sub>2</sub> 1,5 % з 5 %-го розчину перманганату калію

Перевагою використання модифікованої MnO<sub>2</sub> пересипки (рис. 10) є невисокі матеріальні витрати на обробку вуглецевого матеріалу. Проте при застосуванні модифікованого перманганатом калію вуглецевого матеріалу за рахунок прискорення процесів окиснення втрата маси пересипки зростає в 1,6-2,0 рази, що спричиняє підвищення викидів діоксиду вуглецю. В разі, коли окиснення вуглецю є небажаним процесом, оксид марганцю необхідно наносити на інертний матеріал.

Подальшими дослідженнями з використанням балонного монооксиду вуглецю з початковою концентрацією СО, рівною 1,1 % (об.), показано можливість використання в процесах знешкодження СО дешевого каталізатора – магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), отриманого традиційним методом хімічної конденсації з співвідношенням компонентів  $K = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 1/2$  (рис. 11).

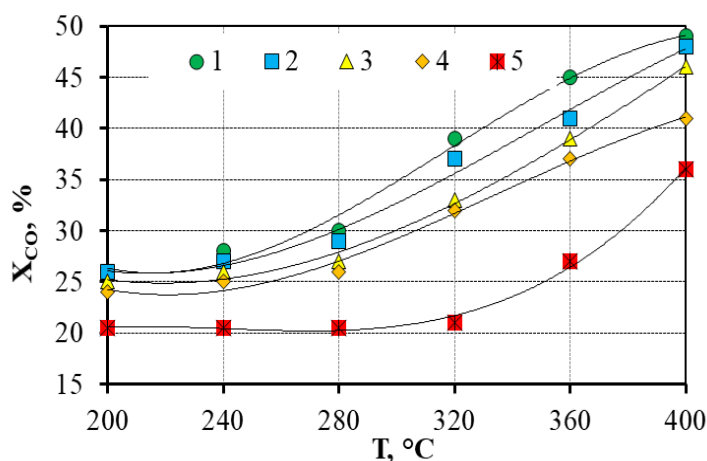


Рисунок 11 – Температурні залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю при використанні каталізаторів на основі магнетиту (1, 2, 3, 4) та фериту міді ( $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 1/3,53$ ) (5) при витраті газової суміші, дм<sup>3</sup>/годину: 1, 5 – 60; 2 – 120; 3 – 240; 4 – 300



Максимальний ступінь окиснення монооксиду вуглецю при використанні магнетиту досягається при 400 °С і становить 49 %. Порівняно з феритом міді, застосування магнетиту приводить до підвищення ступеня окиснення на 13 % при швидкості пропускання газової суміші 60 дм<sup>3</sup>/годину. Проте використання магнетиту в якості каталізатора викликати буде труднощі з технологічної точки зору за рахунок значних енергетичних витрат для створення необхідного надлишкового тиску газового потоку при проходженні через високодисперсний матеріал (рис. 12). Вміст частинок магнетиту, отриманого традиційним методом

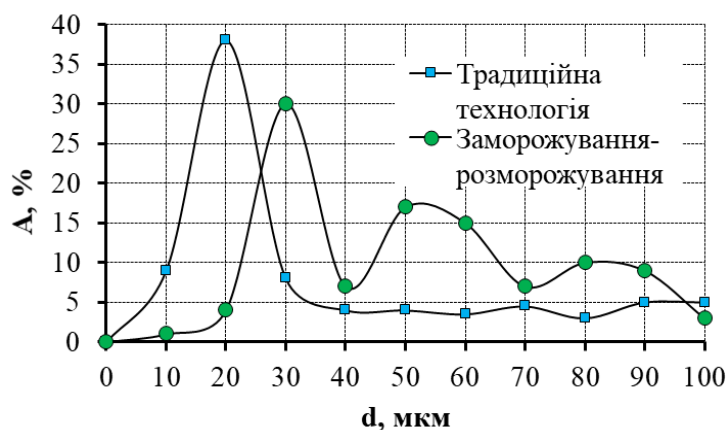


Рисунок 12 – Гранулометричний склад магнетиту, отриманого традиційним методом хімічної конденсації та з наступним заморожуванням-розморожуванням

хімічного осадження, розміром 20; 30 та 40 мкм складає відповідно 38; 8 та 4 % відповідно. Нарощування розмірів часток магнетиту при

повторній обробці не супроводжувалось значним ефектом. Після трьох циклів обробки вміст частинок розміром 20 мкм зменшився на 7 %, а вміст часток розміром 40 мкм збільшився на 5 %. При застосуванні методу заморожування-розморожування суспензії магнетиту отримано суміш частинок магнетиту, в котрій їх вміст з розміром 20 мкм зменшується на 34 %, а вміст частинок розміром 30 мкм збільшується на 22 %. Відмічено також збільшення на 2–10 % вмісту частинок з розміром більше 30 мкм. Однак, навіть в цьому випадку зміни швидкості проходження газового потоку через високодисперсний матеріал магнетиту незначні та не можуть кардинально вплинути на технологічний процес.

За традиційної технології частинки магнетиту мають найбільш досконалу структуру та можуть тривалий час зберігатися без втрати своїх властивостей. В той же час, магнітні властивості осадженої із такої суміші суспензії зберігаються в діапазоні зміни параметру  $K=0,1-3,0$  (рис. 13). Збільшення кількості оксиду за-

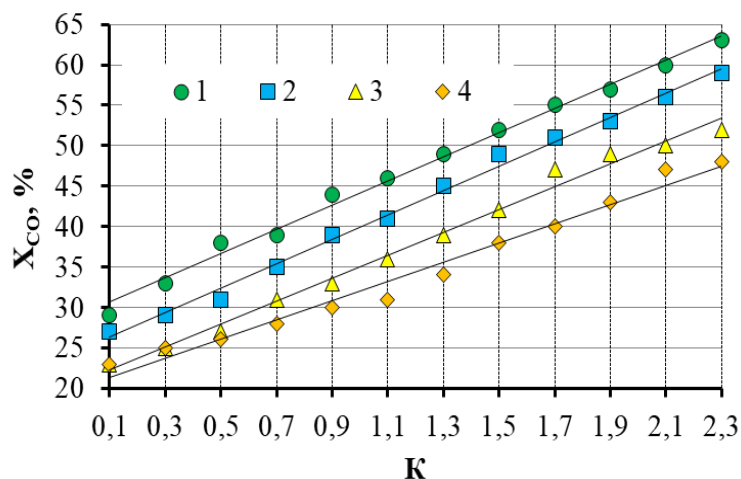


Рисунок 13 – Залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю при температурі 400 °С та використанні каталізаторів на основі магнетиту за різних значень параметру  $K$  при витраті газової суміші, дм<sup>3</sup>/годину: 1 – 60; 2 – 120; 3 – 240; 4 – 300

ліза (III) у поверхневому шарі частинок сприятиме підвищенню ступеня окиснення CO відповідно реакцій:



Можливість отримання часток магнетиту із відходів виробництва при очищенні відпрацьованих травильних розчинів та подальше використання в металургії або при виробництві будівельних матеріалів робить цю технологію досить привабливою як з екологічної, так і з економічної точок зору. Недоліком застосування магнетиту є невисокий ступінь окиснення CO, що становить 64 % ( $K=2,3$ ) при 400 °C, та підвищений гідравлічний опір руху газової суміші. Для реальних установок більш прийнятним є нанесення магнетиту на гранули носія каталізатора.

Дослідження ефективності каталітичного окиснення монооксиду вуглецю при застосуванні оксидно-металевих каталізаторів на основі цеоліту Сокирницького родовища Закарпатської області показало (рис. 14), що 100 %-ве

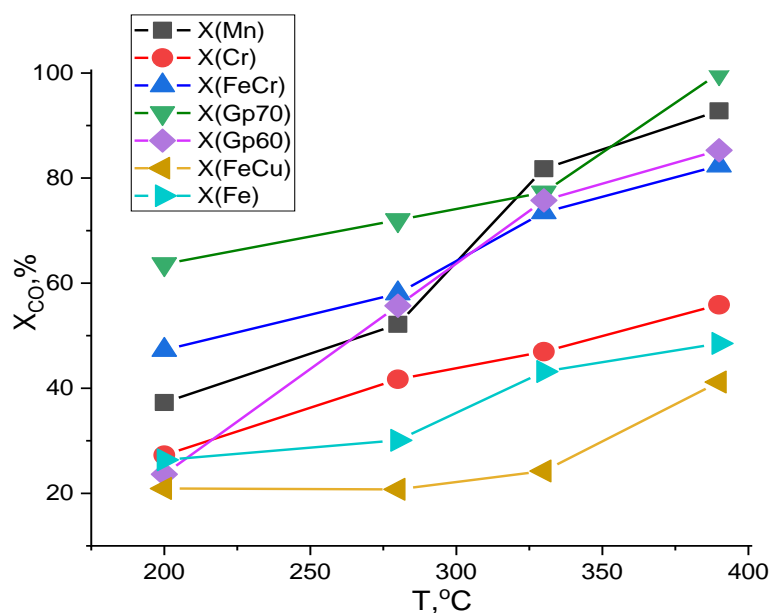


Рисунок 14 – Температурні залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю на каталізаторах на основі цеоліту: Mn – оксидно-марганцевому, Cr – оксидно-хромовому, FeCr – хром-феритному, Gp70 – оксидно-мідно-марганцевому (30 % CuO + 70 % MnO<sub>2</sub>), Gp60 – оксидно-мідно-марганцевому (40 % CuO + 60 % MnO<sub>2</sub>), FeCu – мідь-феритному, Fe – магнетиті

окиснення монооксиду вуглецю досягається за температури 400 °C у разі використання оксидно-мідно-марганцевого каталізатора Gp70 (30 % CuO + 70 % MnO<sub>2</sub>). У разі використання оксидно-марганцевого каталізатора, який отримували за простою методикою змішування розчинів іонів Mn<sup>2+</sup> та MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ступінь окиснення CO складає 92,8 %.

За умови необхідності забезпечення екологічно чистої технології електродного виробництва, переваги для застосування має оксидно-марганцевий каталізатор на основі цеоліту. Його поліфункціональність з точки зору екологічного каталізу забезпечується не тільки можливістю отримання каталізатора без попередньої обробки цеоліту, використовуючи також відпрацьовані сорбенти очищення марганцевмісних природних вод, які притаманні Україні, але і утилізацією відпрацьованого каталізатора без



регенерації в технологіях отримання різних продуктів з застосуванням в новітніх природоохоронних заходах.

Присутність двох піків марганцю на рентгенівському спектрі шліфа зразку модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту, отриманого з використанням растрового електронного мікроскопу SELMI PEM-106I, і його відсутність в складі вихідної цеолітової породи говорить про наявність Mn в пористому просторі цеоліту та свідчить про об'ємне проходження процесу модифікації цеоліту  $\text{MnO}_2$  (рис. 15).

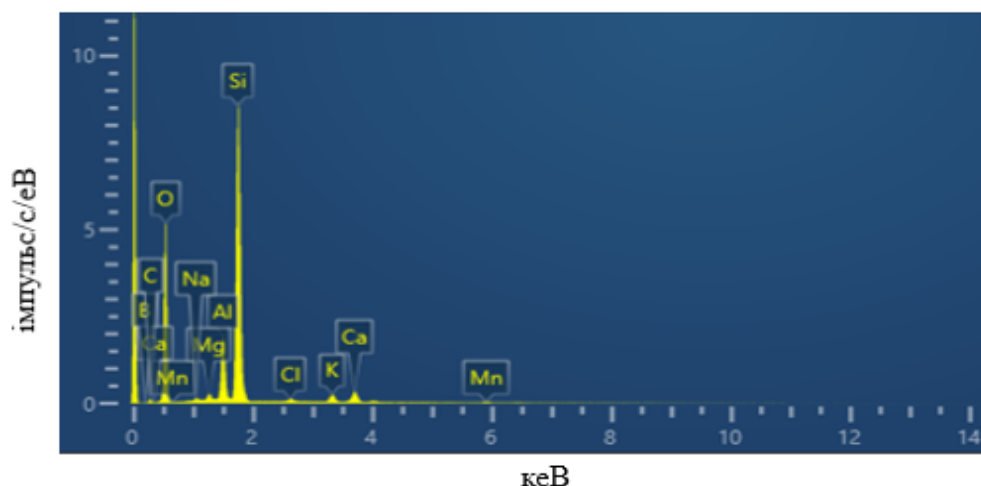


Рисунок 15 – Рентгенівський спектр шліфа модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту Сокирницького родовища

За результатами розрахунку за методами BET та

VН структурних параметрів каталізатора, отриманих за допомогою адсорбційних даних при використанні сорбтометру Nova Quntachrome 4200e, встановлено, що після нагріву до  $450^\circ\text{C}$  протягом 2-х годин і охолодження до нормальних умов питома поверхня зразку модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту складає  $71,823 \text{ м}^2/\text{г}$ , загальний об'єм пор становить  $0,077 \text{ см}^3/\text{г}$ , середній радіус пор складає  $1,524 \text{ нм}$ .

У результаті визначення методом рентгено-фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-2 кількісного вмісту ідентифікованих мінералів встановлено, що вміст кліноптилоліту в туфі Сокирницького родовища складає  $94 \pm 1 \%$ , кількість кварцу становить  $5 \pm 1 \%$ , загальний вміст інших домішок складає  $\leq 1\%$ . Визначено, що зразок Сокирницького кліноптилоліту має досить високий показник чистоти, за фазовим складом наближається до мономінералу та має мольне співвідношення  $\text{Si}/\text{Al} \sim 4,4$ , що класифікує його як низькокремнієвий кліноптилоліт. На дифрактограмі для термообробленого модифікованого зразка відзначено появу невеликого піку ( $4,04 \text{ \AA}$ ), характерного для рамсделліта  $\gamma\text{-MnO}_2$  (рис. 16).

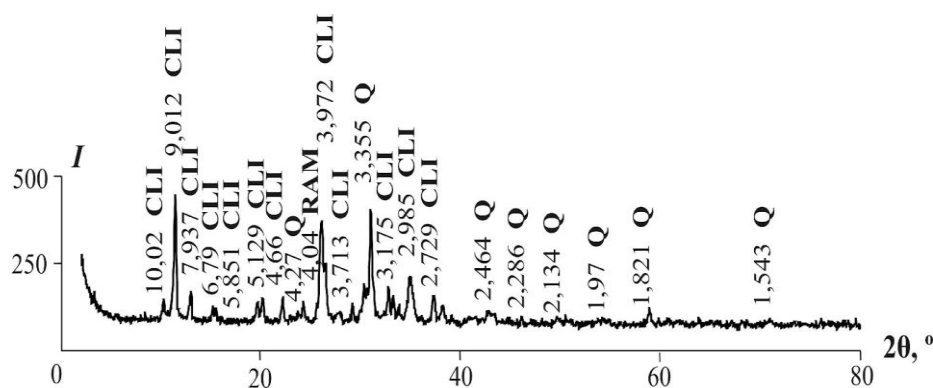


Рисунок 16 – Дифрактограма досліджуваного зразку модифікованого  $\text{MnO}_2$  кліноптилоліту після термообробки (CLI – кліноптилоліт; Q – кварц; RAM – рамсделліт)

Морфологія та структура поверхні СЕМ-зображення зразків немодифікованого (рис. 17, а) і модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки (рис. 17, б) виявляють очевидне збільшення поверхневих дефектів у результаті утворення аморфної маси гідратованого  $\text{MnO}_2$ . У результаті аналізу мікрофотографії модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту після термообробки (рис. 17, в)

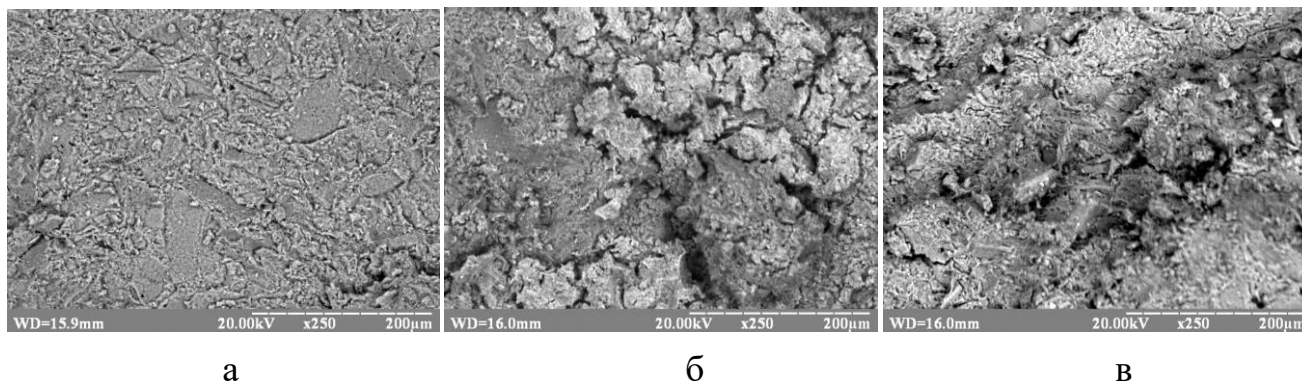


Рисунок 17 – СЕМ-зображення зразків немодифікованого цеоліту (а), модифікованого  $\text{MnO}_2$  цеоліту без термообробки (б) та після термообробки (в)

зафіксовані багаточисленні спікання та поля кристалізації з неоднорідними локальними оксидно-марганцевими центрами різної морфології, що візуально відповідає кристалографічним формам шаруватого типу рамделліту  $\gamma\text{-MnO}_2$ .

Загальний вміст марганцю, визначений атомно-абсорбційним методом за допомогою спектрофотометру ААС-1N, в модифікованому зразку кліноптилоліту склав 11,42 мг/г, що в перерахунку на  $\text{MnO}_2$  становить 1,8 %.

Методом рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV на поверхні модифікованого кліноптилоліту визначено фази октаедричних молекулярних сит переважно рамделліта ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) у кількості 51 %, а також ахтенскіта ( $\epsilon\text{-MnO}_2$ ) – 43 % та піролюзита ( $\beta\text{-MnO}_2$ ) – 6 %. Використання марганецьдіоксидного каталізатора зі структурами піролюзита, рамделліта та ахтенскіта має перевагу в тому, що це чисті та однорідні модифікації  $\text{MnO}_2$ , що надає стійкості утвореному  $\text{MnO}_2$  на поверхні цеоліту до швидкого отруєння при використанні його в якості каталізатора окиснення монооксиду вуглецю димових газів виробництва електродів.

При вивченні кінетики процесу окиснення монооксиду вуглецю (рис. 18) з

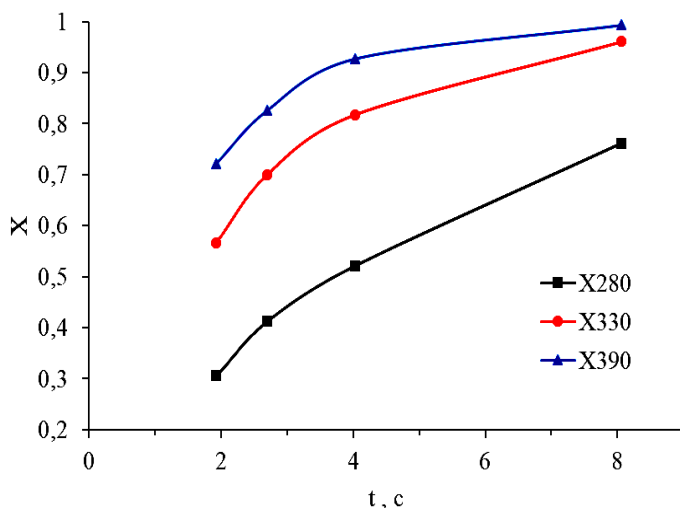


Рисунок 18 – Ступінь окиснення  $\text{CO}$  на оксидно-марганцевому каталізаторі в залежності від часу контакту за температур 280, 330 і 390 °C

початковими концентраціями реагентів  $\text{CO}$  і  $\text{O}_2$ , рівними 2 і 20 % (об.) відповідно, при підвищеній температурі вважали, що на оксидних каталізаторах на першій стадії кисень з газової фази

абсорбується на кисневій вакансії оксиду (реакція (14)). На другій стадії відбувається взаємодія молекул монооксиду вуглецю з газової фази з поверхневими атомами кисню з утворенням діоксиду вуглецю (реакція (15)). Лімітуючою стадією процесу є друга стадія відриву кисню від оксиду, а стадія окиснення на поверхні оксиду протікає значно швидше:



де  $[ ]$  – киснева вакансія на поверхні оксиду,  $[\text{O}]$  – поверхневі атоми кисню.

Такому механізму відповідає наступний вираз швидкості реакції:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{CO}}}{k_1 \cdot C_{\text{O}_2} + \sqrt{k_2 \cdot C_{\text{CO}}}}, \quad (16)$$

де  $r$  – швидкість реакції,  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості першої та другої стадії,  $C_{\text{O}_2}$  і  $C_{\text{CO}}$  – молярні частки кисню і монооксиду вуглецю відповідно.

Беручи до уваги, що процес окиснення монооксиду вуглецю проводиться за значного надлишку кисню, можна записати:

$$k_1 \cdot C_{\text{O}_2} \gg \sqrt{k_2 \cdot C_{\text{CO}}}. \quad (17)$$

Тоді рівняння швидкості реакції для даного випадку буде мати такий вигляд:

$$r = k_2 \cdot C_{\text{CO}}. \quad (18)$$

У наведеній кінетичній схемі реакції стадія адсорбції кисню на кисневій вакансії оксиду вважається незворотною. Може бути й інший випадок, коли при адсорбції кисню встановлюється рівновага, а друга стадія, як і для першого механізму, є лімітуючою. У такому випадку кінетичне рівняння матиме вигляд:

$$r = k_2 \cdot C_{\text{CO}} \cdot \frac{\sqrt{b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}}{1 + \sqrt{b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}}, \quad (19)$$

де  $b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}$  – добуток адсорбційного коефіцієнта кисню на його молярну частку.

Відповідно до такого рівняння, швидкість окиснення СО має перший порядок за СО і дробовий за киснем. Процес окиснення СО проводився при значному надлишку кисню  $1 \ll \sqrt{b_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}$ , тоді рівняння швидкості реакції записується у спрощеному вигляді:

$$r = k_2 \cdot C_{\text{CO}}. \quad (20)$$

Таким чином, незважаючи на те, за яким з механізмів відбувається реакція окиснення монооксиду вуглецю, за значного надлишку кисню рівняння швидкості реакції збігаються. Тобто швидкість реакції окиснення СО має описуватись рівнянням першого порядку. З огляду на те, що реакція окиснення СО проводилася при постійній початковій концентрації СО, швидкість реакції визначається константою швидкості другої стадії  $k_2$  відповідно до рівняння (18).

У проточному реакторі швидкість реакції змінюється вздовж шару каталізатора. Для реакції першого порядку отримано рівняння для константи швидкості реакції в потоці (у режимі ідеального витіснення) для умови, коли реакція в потоці відбувається при збереженні реагуючої системою постійного об'єму, що спостерігається при збереженні числа молей в газовій фазі:

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{1}{1-x}. \quad (21)$$

Константи швидкості реакції окиснення СО в проточному реакторі у були знайдені з залежності  $\ln \frac{C_0}{C}$  або  $\ln \frac{1}{1-x}$  від часу контакту  $t$  (рис. 19).

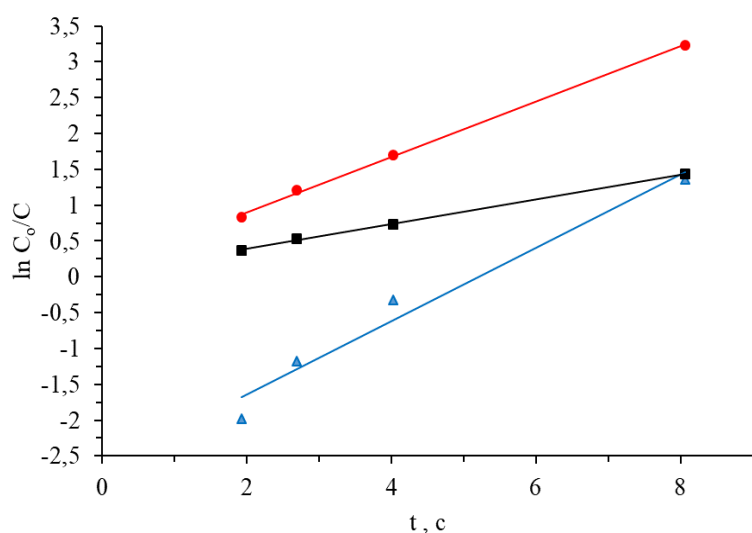


Рисунок 19 – Лінеаризація рівняння першого порядку в потоці

Розраховані величини константи швидкості наведені в табл. 5. З Арреніусівської залежності (рис. 20) константи швидкості від температури знайдено значення енергії активації  $E_{\text{акт}}=31$  кДж/моль,  $k_0=160$ . Отримане значення енергії активації свідчить про протікання реакції окиснення СО у внутрішньо-дифузійному режимі. Розрахована константа швидкості реакції є ефектив-

Таблиця 5 – Константи швидкості реакції окиснення СО

Ефективна константа швидкості, $k$ , $\text{с}^{-1}$	Стандартне відхилення	$T$ , $^{\circ}\text{C}$	Істинна константа швидкості, $k_2$ , $(\text{м}^2\text{с})^{-1}$	Перед-експоненційний множник, $k_0^0$ , $(\text{м}^2\text{с})^{-1}$
0,17218	0,00376	280	$8,00 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^{12}$
0,38593	0,00797	330	$4,02 \cdot 10^7$	
0,5133	0,0654	390	$7,12 \cdot 10^7$	

ною і для реакції, яка описується кінетичним рівнянням першого порядку, та має вигляд:

$$k = \sqrt{k_2} \cdot D^*, \quad (22)$$

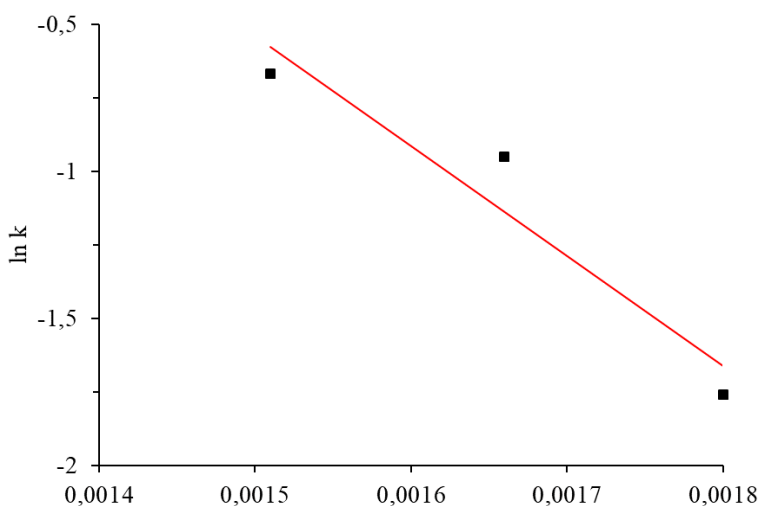


Рисунок 20 – Залежність ефективної константи швидкості  $k$  від температури

молекулярної взаємної дифузії CO у порі, коли довжина вільного пробігу молекули CO буде більше діаметру пор каталізатора. Враховуючи, що розрахована середня довжина вільного пробігу молекули CO в умовах експерименту становить приблизно  $1,1 \cdot 10^{-7}$  м, що значно перевищує середній розмір пор каталізатора, дифузія монооксиду вуглецю протікає в кнудсеновській області, і ефективний коефіцієнт дифузії розраховується за формулою:

$$D^* = \frac{d}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}, \quad (23)$$

де  $R \cdot T$  – добуток універсальної газової сталої і абсолютної температури;  $M$  – молекулярна маса CO;  $d$  – середній діаметр пор.

Використовуючи ефективний коефіцієнт дифузії Кнудсена  $D^*$ , що за  $T=560$  К дорівнює  $D=3,7 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, розраховано істинну константу швидкості реакції окиснення  $k_2$  (табл. 5). За залежністю істинної константи швидкості реакції окиснення від температури (рис. 21) розрахована істинна енергія активації реакції окиснення

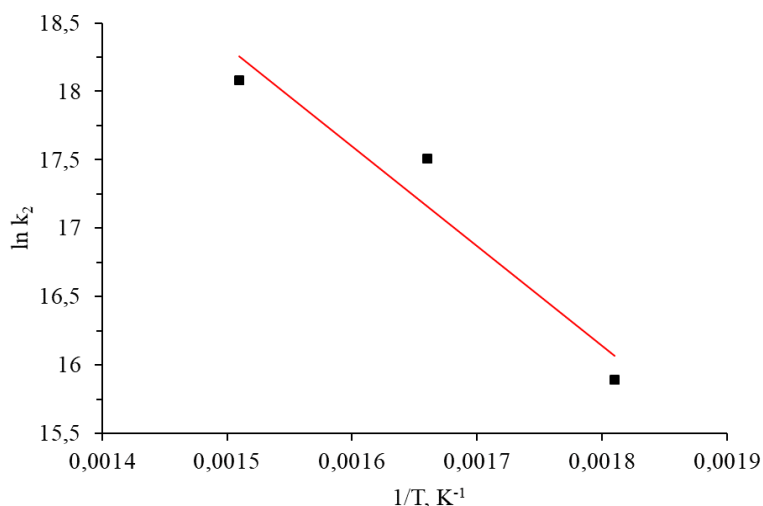


Рисунок 21 – Залежність істинної константи швидкості  $k_2$  від температури

де  $k_2$  – константа швидкості реакції, визначена в кінетичній області,  $D^*$  – ефективний коефіцієнт дифузії.

Тоді ефективна енергія активації, знайдена в умовах протікання реакції у внутрішньо-дифузійному режимі, повинна бути приблизно вдвічі меншою енергії активації процесу в кінетичній області. Коефіцієнт дифузії у порах каталізатора буде близький до коефіцієнта

активації реакції окиснення CO на окисдно-марганцевому каталізаторі, яка складає 61 кДж/моль. У табл. 5 наведено значення передекспоненційного множника константи швидкості реакції окиснення CO. У випадку протікання процесу в зовнішньо-дифузійній області, залежність швидкості реакції від концентрації вихідних речовин також буде відповідати першому порядку

незалежно від форми кінетичного рівняння власне хімічного перетворення. При такому режимі процесу залежність швидкості реакції від температури буде визначатися тільки коефіцієнтом масопередачі, що зазвичай відповідає енергії активації порядку 3–10 кДж/моль незалежно від істинної енергії активації, що значно менше визначеної у даній роботі ефективної енергії активації. Критерієм протікання реакції в зовнішньо-дифузійній області є число Карберрі ( $Ca$ ). У випадку, якщо процес контролюється зовнішнім масопереносом, виконується така умова:

$$Ca = \frac{r_{abs}}{k_f \cdot \left( \frac{6W}{d_p \cdot \rho_p} \right) \cdot C} > 0,05, \quad (24)$$

де  $r_{abs}$  – швидкість реакції, яка спостерігається у даних умовах;  $W$  – маса каталізатора;  $d_p$  – середній діаметр часточок;  $\rho_p$  – насипна щільність каталізатора;  $C$  – молярна частка  $CO$ ;  $k_f$  – коефіцієнт масопередачі.

Коефіцієнт масопередачі  $k_f$  знаходиться з критерію Шервуда за рівнянням:

$$k_f = \frac{Sh \cdot D}{d_p}, \quad (25)$$

де  $Sh$  – критерій Шервуда;  $D$  – ефективний коефіцієнт дифузії реагенту.

Критерій Шервуда визначається за наступною формулою:

$$Sh = 2 + 0,55 \cdot Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}, \quad (26)$$

де  $Sc$  – критерій Шмідта,  $Re$  – критерій Рейнольдса.

Швидкість реакції, яка спостерігається у даних умовах, підпорядковується такій залежності:

$$r_{abs} = k \cdot c. \quad (27)$$

Оскільки розраховане число Карберрі ( $Ca = 0,011$ ) менше 0,05, встановлено, що процес не контролюється зовнішнім масопереносом, тобто не лімітується дифузією  $CO$  з газового потоку до зовнішньої поверхні каталізатора. Таким чином, реакція окиснення  $CO$  при використанні оксидно-марганцевого каталізатора на основі природного цеоліту Сокирницького родовища перебігає у внутрішньо-дифузійній області. Обмеженням використання одержаного каталізатора є неможливість збільшення швидкості реакції окиснення монооксиду вуглецю, що лімітується константою швидкості та енергією активації. Крім того, при використанні природного цеоліту в якості носія не можливо обминути внутрішньо-дифузійне гальмування процесу окиснення  $CO$  завдяки впливу пористої системи цеоліту.

Завдяки одержанню оксидно-марганцевого каталізатора на основі цеоліту



(рис. 22) досягнуто необхідних параметрів очищення

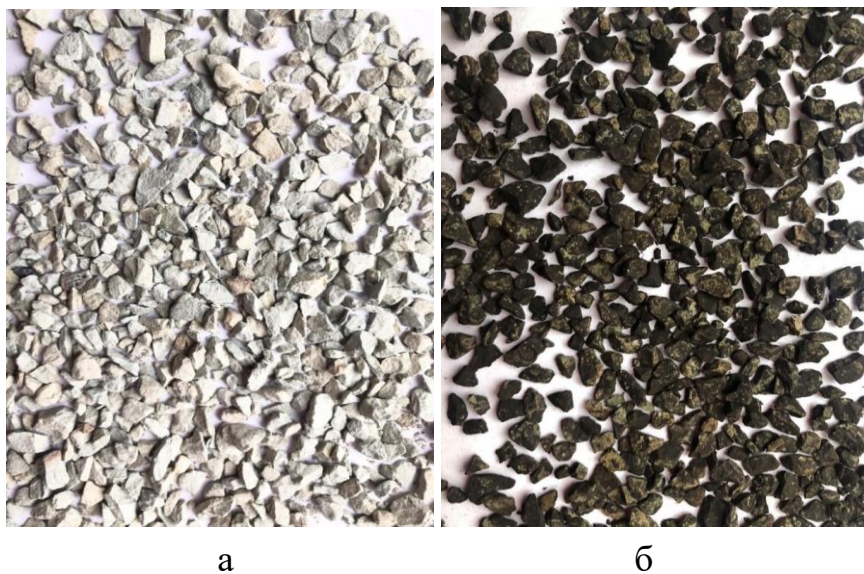


Рисунок 22 – Зовнішній вигляд природного цеоліту Сокирницького родовища (а), модифікованого  $\text{MnO}_2$  (б)

від монооксиду вуглецю ( $200 \text{ мг/м}^3$ ) та дотримані вимоги щодо нормативу на викиди  $\text{CO}$  з димовими газами. При цьому особливістю запропонованого рішення є використання отриманого каталізатора в умовах великих об'ємів димових газів та незначних концентрацій  $\text{CO}$  на підприємствах електродного виробництва. До того ж, у разі застосування інертного матеріалу – цеоліту – не відбувається збільшення втрат вуглецевого

матеріалу пересипки. Перевагами застосування отриманої оксидно-металевої каталітичної системи є дешевизна та доступність порівняно з використанням дорогоцінних металів.

Новітнім технічним рішенням проблеми очистки димових газів багатокамерних печей випалювання електродних заготовок від монооксиду вуглецю є розміщення контейнерів з каталізатором у вогневих каналах камер з температурою  $270\text{--}390^\circ\text{C}$ , що підігріваються димовими газами, які виходять з камер «під вогнем». При цьому димовий газ проходить по 7 вогневим каналам камери печі. Контейнери повинні бути прямокутного перерізу, щоб унеможливити проходження газової суміші повз каталізатор (рис. 23).

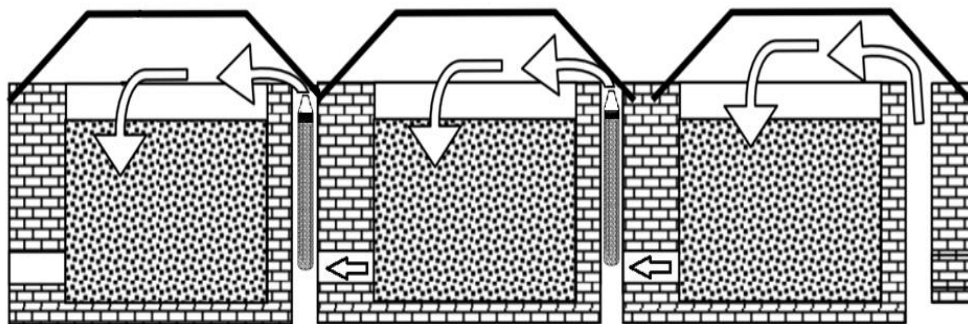


Рисунок 23 – Схема розташування контейнерів з каталізатором в багатокамерній печі випалювання Рідгамера

В результаті проведення розрахунків каталітичного реактора окиснення монооксиду вуглецю підтверджено доцільність конструктивного рішення розташування контейнерів висотою 2000 мм та з прямокутним перерізом  $420 \times 530 \text{ мм}$  з діоксидмарганцевим каталізатором на основі цеоліту (ТУ У 14.5-00292540.001-2001) у вогневих каналах камер печей випалювання Рідгамера (рис. 24), що забезпечує технологічно прийнятну швидкість руху газового

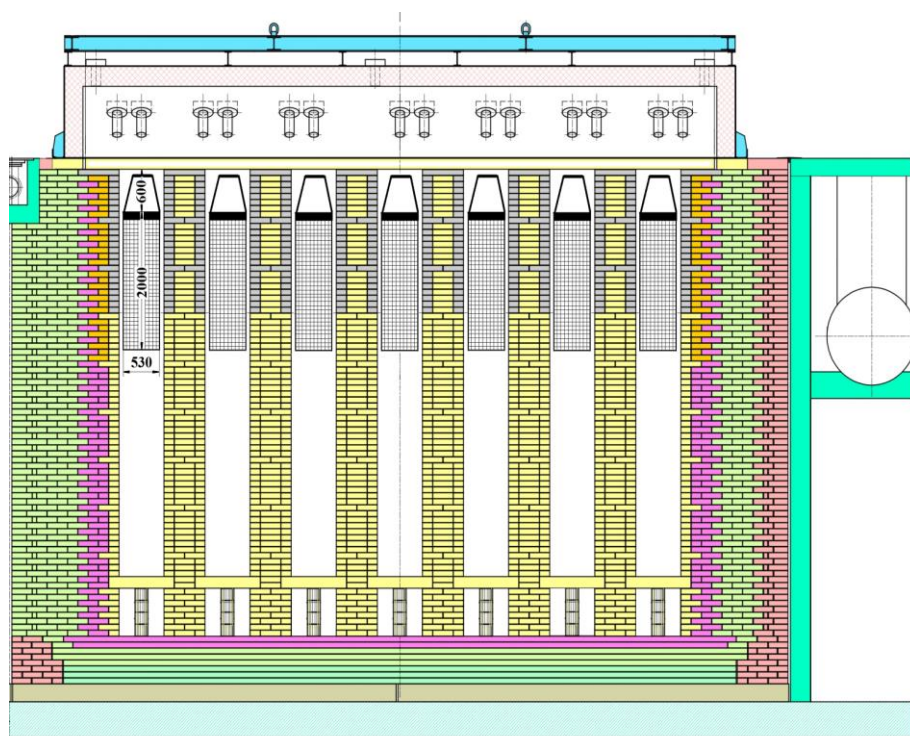


Рисунок 24 – Вигляд збоку камери печі Рідгамера з встановленими контейнерами з каталізатором у вогневих каналах

потoku з гідравлічним опором близько 0,3 атм. Результати розрахунку були верифіковані при використанні програмного забезпечення CHERCAD 7.1.5.

Розроблене науково-технічне рішення

з використання контейнерів з каталізатором безпосередньо в камерах печі випалювання не вимагає значних капітальних витрат на переоснащення виробництва та будівництво окремих споруд каталітичного газоочищення. Проте облаштування контейнерів та заміна каталізатора після його відпрацювання буде вимагати підвищення терміну простою на підприємстві вуглеграфітового виробництва між кампаніями випалювання. Найбільш раціональним інноваційним конструктивним рішенням є застосування газобетонних блоків з каталізатором, які швидко та зручно можуть бути розташовані безпосередньо на вуглецевому матеріалі пересипки «зелених» електродів в підсклепінному просторі камер печей випалювання Рідгамера.

З наведених на рис. 25 температурних залежностей конверсії монооксиду

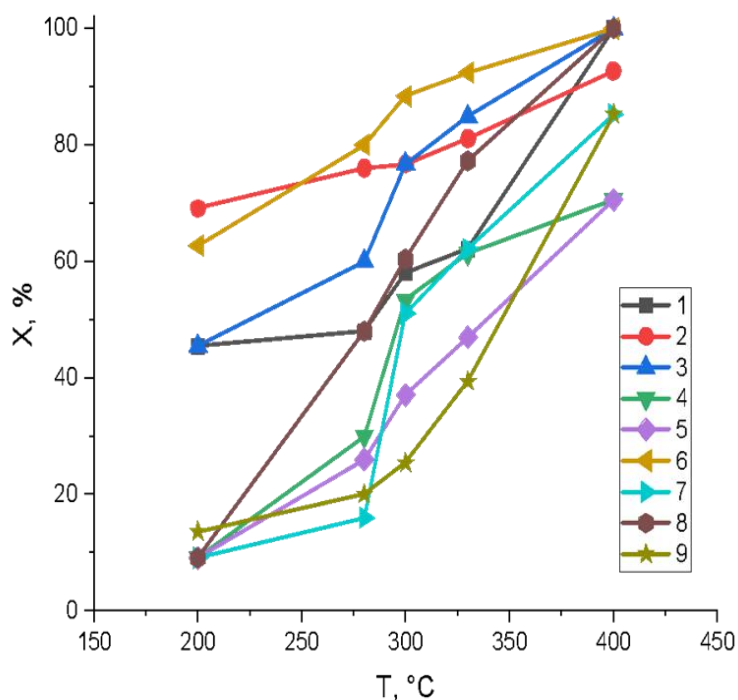


Рисунок 25 – Температурні залежності ступеня окиснення монооксиду вуглецю на каталізаторах на основі газобетону, модифікованого:

- 1 – 70 %  $\text{MnO}_2$ , 30 %  $\text{CuO}$ ;
- 2 –  $\text{MnO}_2$ ;
- 3 – 60 %  $\text{MnO}_2$ , 40 %  $\text{CuO}$ ;
- 4 –  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ ;
- 5 – 25 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 25 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
- 6 – 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
- 7 –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
- 8 – 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 50 %  $\text{MnO}_2$ ;
- 9 – 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ , 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



вуглецю на каталізаторах на основі промислового газобетону видно, що 100 %-ве окиснення монооксиду вуглецю досягається за температури 390 °С у разі використання суміші порошків каталізаторів: 50 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + 50 %  $\text{MnO}_2$ ; 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  ( $[\text{Cr}^{6+}]/[\text{Fe}^{2+}]=1/15$ ) + 50 %  $\text{MnO}_2$ ; 30 %  $\text{CuO}$  + 70 %  $\text{MnO}_2$ ; 40 %  $\text{CuO}$  + 60 %  $\text{MnO}_2$ . Як видно, у суміш всіх вказаних порошків входить оксид марганцю (IV), хоча застосування тільки порошку  $\text{MnO}_2$  гарантує 92,7 % перетворення  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$ . При температурі 280 °С каталізатори на основі газобетону, модифікованого тільки  $\text{MnO}_2$  та сумішшю 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  + 50 %  $\text{MnO}_2$ , забезпечують найвищий ступінь окиснення серед всіх зазначених каталізаторів, що складає відповідно 76 та 80 %.

Дослідження механічних характеристик газобетону, модифікованого феритом хрому та магнетитом в суміші з діоксидом марганцю або без, показало, що при додаванні 100 г порошку на 1  $\text{дм}^3$  газобетонної маси зниження міцності на стиск отриманих з них кубиків складало 1,67–10,33 %. При додаванні тільки діоксиду марганцю або гопкаліту відбувається значне зниження міцності зразків каталізатора, в той же час при додаванні чистого фериту хрому або суміші фериту хрому та діоксиду марганцю спостерігалось збільшення міцності на 6,33 % та 8,26 % відповідно. Таким чином, домішування в газобетон порошку феритного каталізатора в суміші з діоксидом марганцю (рис. 26) або без критично на властивості виробів не впливає, тобто вироби в процесі тривалої експлуатації на електродному виробництві не будуть піддаватись руйнуванню.



Рисунок 26 – Зовнішній вигляд газобетонного кубу, модифікованого при додаванні порошку: 50 %  $\text{Fe}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$  + 50 %  $\text{MnO}_2$

Дослідження пористих властивостей каталізаторів, отриманих з використанням сорбтометра Sorptomatic 1990, показало, що у зразка газобетону, модифікованого феритом хрому, відмічено найбільший радіус мезопор (46,81 нм). У зразка з діоксидом марганцю спостерігається значне збільшення розміру мікропор, що в 8,7 рази вище, ніж в разі додавання фериту хрому. Даний результат може бути поясненням щодо погіршення механічних характеристик, а саме, міцності на стиск, отриманих каталізаторів.

Для ефективного вирішення проблеми викидів монооксиду вуглецю електродного виробництва економічно доцільно використовувати газобетонні блоки відповідно ДСТУ Б.В.2.7-137-2008 промислового виробництва, що виробляються розмірами 600×200×100 мм з класом бетону по міцності В 2,5 щільністю 400  $\text{кг/м}^3$ . Як видно з рис. 27, бетонні блоки прилягають одне до одного на відстані 10 мм, при цьому наявність достатньої кількості отворів у блоках квадратної або колоподібної форми забезпечує необхідний для проходження технологічного процесу випалювання рух газової суміші всередині

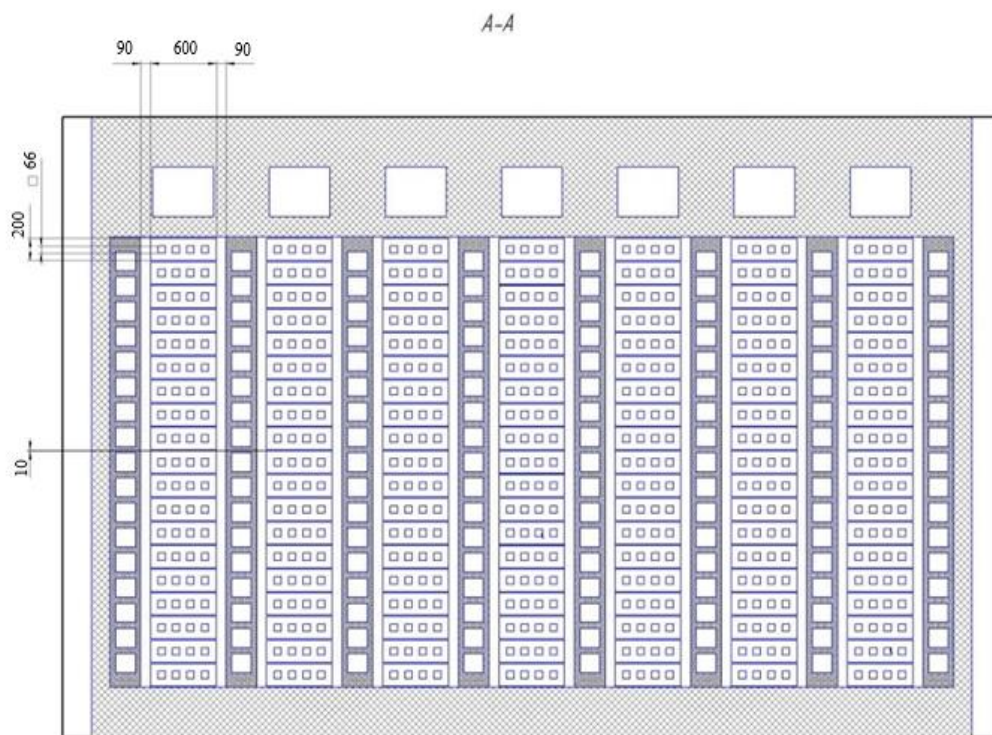


Рисунок 27 – Розміщення газобетонних блоків з каталізатором безпосередньо на поверхні пересипки електродних заготовок у печах випалювання (вигляд зверху)

камери. Блоки можуть бути виконані як з

4-ма отворами розміром  $66 \times 66$  мм (рис. 28, а) та діаметром 90 мм (рис. 28, б), так і з 14 отворами розміром  $40 \times 40$  мм (рис. 28, в) та діаметром 55 мм (рис. 28, г).

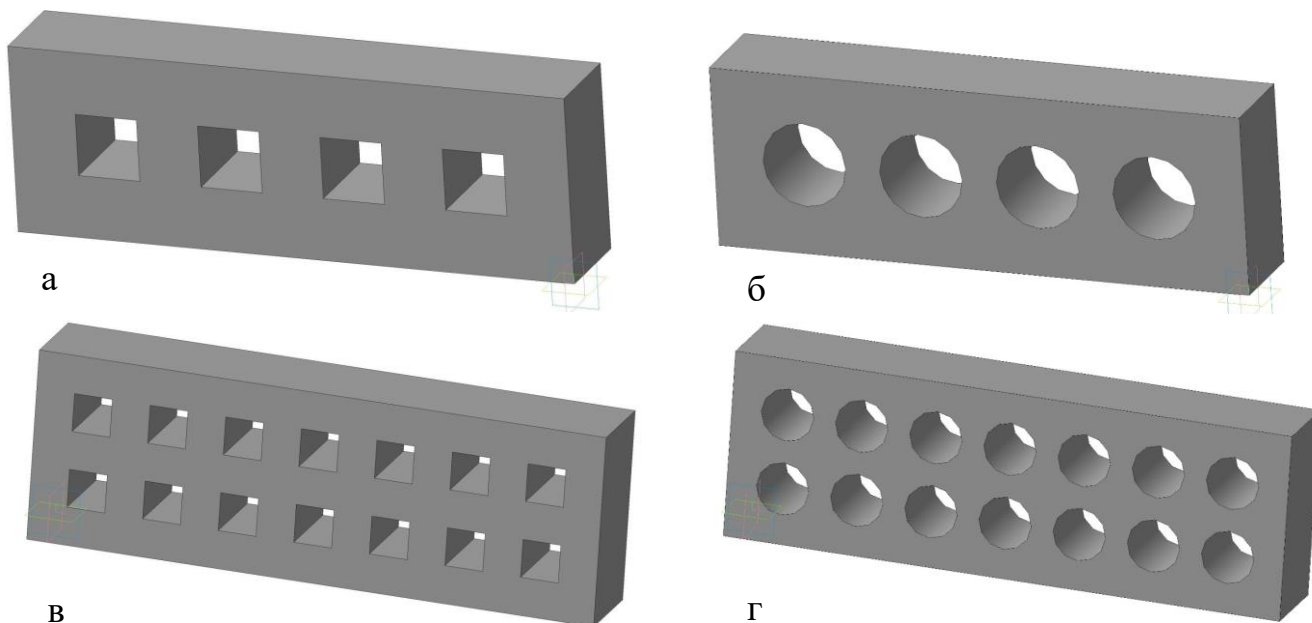


Рисунок 28 – Конструктивні особливості газобетонних блоків

У випадку використання блоків з 4-ма отворами забезпечується більша міцність газобетонних блоків у період експлуатації, з 14-ма отворами – збільшення питомої поверхні контакту каталізатора з димовими газами, що містять CO.

Показовими в процесі дослідження окиснювальних властивостей окисдно-металевих каталізаторів на основі інертних носіїв по відношенню до монооксиду вуглецю є їх одночасна здатність до окиснення летких смолистих речовин, що

містять у своєму складі шкідливий бензапірен у кількості 0,8–2 %. Як показали дослідження, вищу окиснювальну здатність по відношенню до летких смолистих речовин має діоксидмарганцевий каталізатор на основі газобетону (91,19 %) порівняно з  $\text{MnO}_2$ -каталізатором на основі цеоліту (89,62 %). Даний факт можна умотивувати тим, що кількість доступних активних каталітичних центрів у каталізаторі на основі газобетону (вміст  $\text{MnO}_2$  у сухій речовині 27 г/кг) вища за рахунок більшого вмісту діоксиду марганцю в його структурі порівняно з модифікованим  $\text{MnO}_2$  цеолітом (18 г/кг). При температурі 400 °C була відзначена найвища ступінь окиснення для суміші фериту хрому та діоксиду марганцю в співвідношенні 1:1, гопкаліту (60 %  $\text{MnO}_2$ , 40 %  $\text{CuO}$ ), а також діоксиду марганцю, що складають відповідно 96,23 %, 92,14 % та 91,19 %. При використанні суміші магнетиту та діоксиду марганцю також було досягнуто високих результатів по окисненню смолистих речовин (90,25 %), що цілком підтверджує можливість використання феритного шламу для виробництва каталізаторів знешкодження токсичних викидів підприємств електродного виробництва.

Отже, перевагою застосування блочних оксидно-металевих газобетонних каталізаторів поряд зі зручністю встановлення є також довготривалий термін їх використання, що пов'язаний з низьким ступенем закоксування та налипання смолистих речовин у період експлуатації.

**В цьому розділі** проведено оцінку доцільності застосування діючого обладнання барабана-охолоджувача обертової печі прожарювання вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту. Шляхом числової реалізації підтверджено достовірність запропонованої математичної моделі процесу газифікації частинок вуглецю в континуально-дискретній постановці, що включає тринадцять глобальних реакцій, з яких чотири – гетерогенні (поверхневі) і дев'ять – гомогенні (об'ємні) (табл. 6). Для опису взаємодії між кінетикою хімічних реакцій і турбулентністю потоків в якості моделі кінцевої швидкості або вихрової дисипації використовується залежність:

$$R = \min[R_{ch}, R_{mix}(k, \varepsilon, X_R, X_P)], \quad (28)$$

де  $R_{ch}$  – швидкість хімічної реакції за законом Арреніуса;  $R_{mix}$  – швидкість турбулентного перемішування;  $k$  – турбулентна кінетична енергія;  $\varepsilon$  – швидкість дисипації турбулентної енергії;  $X_R$  – молярна частка реагенту реакції;  $X_P$  – молярна частка продукту реакції.

До основних горючих газів синтез-газу належать монооксид вуглецю, водень і незначна частка метану. Саме тому порівняння розрахунків, виконаних за допомогою програм ANSYS Fluent і CEA NASA, виконувалися за вказаними компонентами синтез-газу, включаючи  $\text{CO}_2$ .

У разі застосування граничних умов I роду з гарячою зоною завдовжки 11,5 м та охолодження в інтервалі 980–200 °C за лінійним законом зміни температури максимум молярних часток  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  у синтез-газі спостерігається

Таблиця 6 – Глобальні реакції процесу газифікації

Гетерогенні реакції	
1	$C_{<S>} + 0,5O_2 \rightarrow CO$
2	$C_{<S>} + CO_2 \rightarrow 2CO$
3	$C_{<S>} + H_2O \rightarrow CO + H_2$
4	$C_{<S>} + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Гомогенні реакції	
5	$Vol + 1,706O_2 \rightarrow CO_2 + N_2 + 1,543H_2O$
6	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$
7	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
8	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$
9	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$
10	$H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$
11	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$
12	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
13	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

У разі застосування граничних умов III роду з гарячою зоною завдовжки 11,5 м та шаром шамотного вогнетриву товщиною 50 мм з початковою температурою 1180 °C та водяним зрошувальним охолодженням з температурою 27 °C максимум молярних часток CO і H<sub>2</sub> у синтез-газі спостерігається для співвідношення O<sub>2</sub>/C=48,5 % (рис. 30).

Результати розрахунків фізичних полів під час процесу газифікації пилової фракції вуглецевмісного наповнювача за граничних умов I та III роду, виконаних з використанням Fluent (рис. 31, 32), показують, що максимальні значення молярних часток горючих складових синтез-газу, спостерігаються в основному в зоні охолодження та у вихідній частині барабана, а негорючих, навпаки – мінімальні.

для співвідношення O<sub>2</sub>/C=42,7 % (рис. 29).

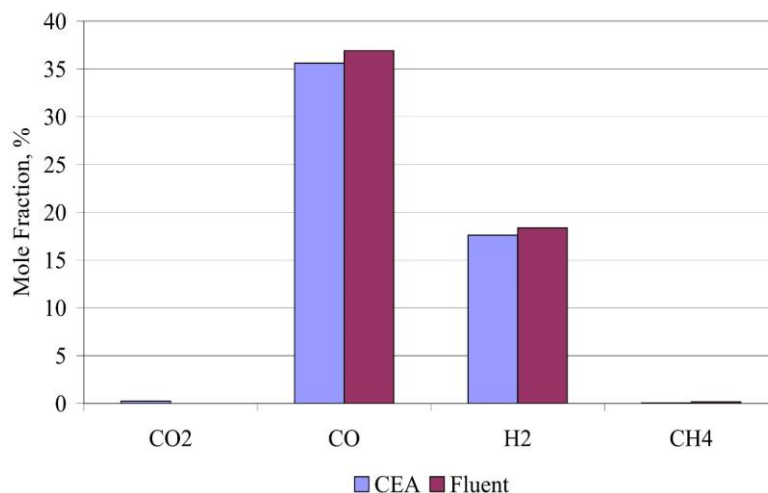


Рисунок 29 – Порівняння кількісного складу синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі за граничних умов I роду і довжини ізотермічної зони 11,5 м за співвідношення O<sub>2</sub>/C=42,7 %, отриманого з використанням програмних продуктів Fluent і CEA

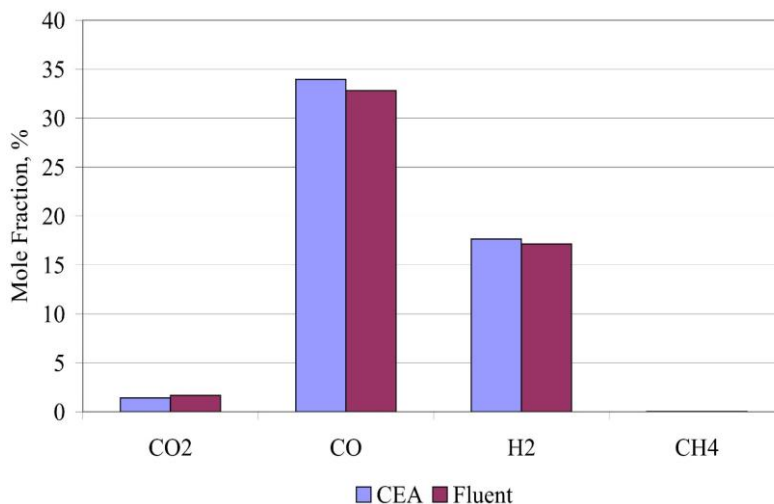
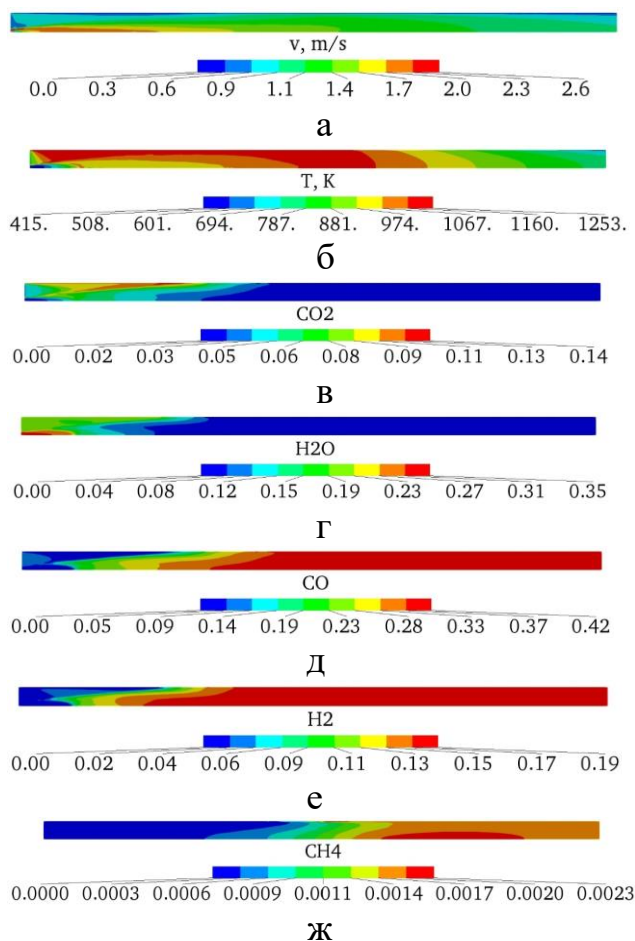


Рисунок 30 – Порівняння кількісного складу синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача обертової печі за граничних умов III роду і довжини гарячої зони 11,5 м за співвідношення O<sub>2</sub>/C=48,5 %, отриманого з використанням програмних продуктів Fluent і CEA





а – швидкість; б – температура; в – молярна частка  $\text{CO}_2$ ; г – молярна частка  $\text{H}_2\text{O}$ ; д – молярна частка  $\text{CO}$ ; е – молярна частка  $\text{H}_2$ ; ж – молярна частка  $\text{CH}_4$

Рисунок 31 – Фізичні поля під час процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача за граничних умов I роду, довжини ізотермічної зони барабана 11,5 м і співвідношення  $\text{O}_2/\text{C}=42,7\%$

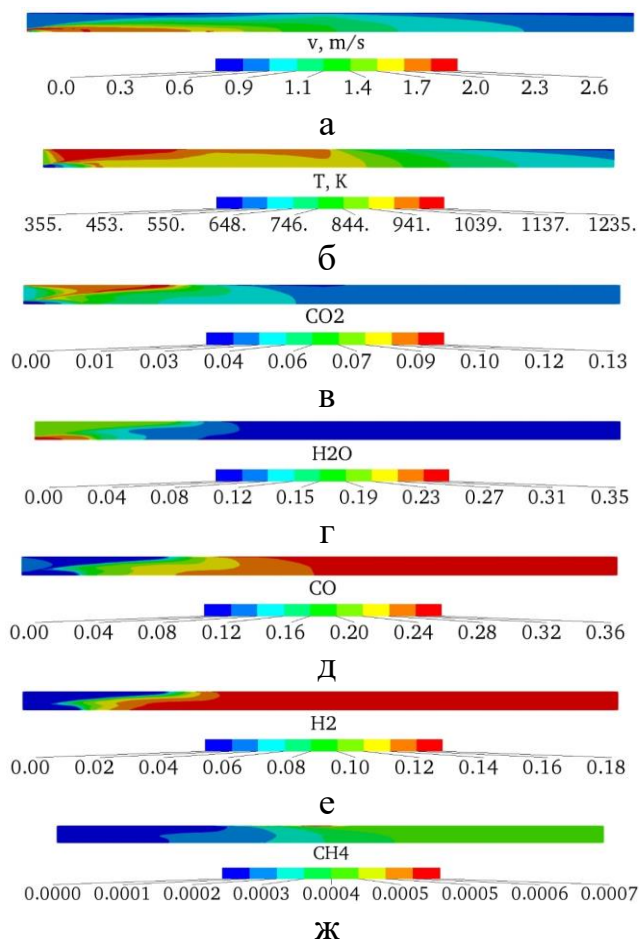


Рисунок 32 – Фізичні поля під час процесу газифікації пилової фракції вуглецевого наповнювача за граничних умов III роду, довжини ізотермічної зони барабана 11,5 м і співвідношення  $\text{O}_2/\text{C}=48,5\%$

Результати варіантних розрахунків розподілу температури по довжині внутрішньої поверхні барабана-охолоджувача показали, що у разі збільшення довжини ізотермічної зони барабана-охолоджувача (15,33 м) температура синтез-газу на виході з нього значно зростає. Це також викликає підвищення температури сипкого матеріалу, а її зменшення (7,67 м) – призводить до значного падіння температури процесу газифікації та відповідно виходу горючих складових синтез-газу.

Показано, що у разі застосування барабана-охолоджувача для генерації синтез-газу в ньому потрібно раціонально поєднати дві різні функції – камери згоряння та холодильника. З одного боку в барабані-охолоджувачі має бути зона з високою температурою для генерації синтез-газу з високим виходом горючих компонентів, а з іншого – зона охолодження для одержання на виході матеріалу із заданою температурою. Отримані дані розрахунків підтверджують можливість застосування промислового обладнання для генерації синтез-газу за рахунок

спалювання відходів виробництва – пилової фракції коксу і теплоти матеріалу, що надходить з обертової печі.

Кількісний склад синтез-газу на виході з барабана-охолоджувача, отриманий за граничних умов III роду, близький до кількісного складу синтез-газу, отриманого за граничних умов I роду. Різниця між значеннями становить: для CO – 4,1 % і для H<sub>2</sub> – 1,2 %.

За співвідношення O<sub>2</sub>/C=(42,7–51,6) % прогнозований кількісний склад горючих газів синтез-газу в молярних частках становить: CO=(32,8–36,9) %, H<sub>2</sub>=(17,1–18,4) % і CH<sub>4</sub>=(0,03–0,16) %. За даними проведених розрахунків продуктивність барабана-охолоджувача за синтез-газом складає за нормальних умов біля 1500 м<sup>3</sup>/год теплотворною здатністю 6,1 МДж/м<sup>3</sup>.

Показано, що в разі заміни в печах графітування Ачесона на ПрАТ «Український графіт» багатокомпонентної синтетичної теплоізоляційної шихти, до складу якої входить сирий, графітований коксовий дріб'язок, деревна тирса й пісок, на однокомпонентну теплоізоляцію, що складається із зерен сирого та графітованого коксу 50/50 % розміром до 2 мм включно, виміряна максимальна концентрація монооксиду вуглецю при температурі 600 °C знизилась на 20 %. При переході у використанні багатокомпонентної шихти на ресурсоенергозберігаючу однокомпонентну шихту відбулось зниження питомої витрати енергії з 6500 до 6150 кВт·год/т відповідно, враховуючи скорочення тривалості кампанії графітування.

У додатках наведено розрахунок каталітичного реактора з використанням CHEMCAD 7.1.5, креслення газобетонних блоків, розрахунки похибок експериментальних досліджень та акти впровадження.

## ВИСНОВКИ

1. На підставі дослідження характеру змін надзвичайних ситуацій техногенного характеру унаслідок наявності у навколишньому середовищі шкідливих забруднюючих речовин понад ГДК в умовах України проведено національну оцінку ризику економічних збитків з врахуванням міжнародного досвіду. Запровадження адаптованого ризик-орієнтованого підходу у сфері протидії загрозам різного генезису є сучасним науковим рішенням, що може значною мірою сприяти розробці заходів до запобігання та мінімізації негативних наслідків надзвичайних ситуацій, можливих в Україні на об'єктах критичної інфраструктури.

2. Створено наукові основи зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря підприємствами вуглеграфітового виробництва в печах випалювання вуглецевого матеріалу шляхом цілеспрямованого одержання та використання каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин, активними компонентами яких є чисті та змішані оксиди дешевих перехідних металів на доступному природному або промисловому носії.

3. Для впровадження в виробничий процес на підприємствах вуглеграфітового виробництва концепції чистого виробництва, що базується на скороченні питомих витрат матеріальних ресурсів, обґрунтовано доцільність

застосування барабана-охолоджувача обертової печі прожарювання вуглецевих матеріалів для генерування синтез-газу як альтернативного палива. З використанням розробленої числової моделі підтверджено можливість проведення процесу газифікації вуглецевого матеріалу не в спеціалізованому обладнанні, а в безпосередньо технологічному діючому барабані-охолоджувачі обертової печі з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту.

4. Для підвищення рівня екологічної безпеки функціонування підприємств вуглеграфітового виробництва запропоновано використання більш дешевої однокомпонентної теплоізоляційної шихти на основі графітового коксу, що дозволить зменшити питомі витрати природного газу на нагрівання електродів у печах графітування Ачесона та приведе до зниження викидів монооксиду вуглецю.

5. Показано, що вирішальним конструктивно-технологічним чинником процесу графітування заготовок електродів у печах прямого нагрівання Кастнера є електроконтактні прокладки, які є складовим елементом колон заготовок електродів і розташовані між торцями сусідніх заготовок. Вдосконалення електроконтактних прокладок дозволить скоротити термін простоїв печей між кампаніями та забезпечити мінімізацію питомих витрат енергії процесу графітування, що, в цілому, сприятиме підвищенню рівня екологічної безпеки підприємств вуглеграфітового виробництва шляхом зменшення негативного впливу на довкілля.

6. Визначено, що використання модифікованого діоксидом марганцю вуглецевого матеріалу пересипки є найдоступнішим новітнім науково-технічним заходом зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів при існуючих технологічних параметрах проведення процесу в багатокамерних печах Рідгамера для випалювання електродних заготовок, що забезпечує дотримання санітарно-гігієнічних норм та нормативів на викиди.

7. На підставі вивчення кінетики процесу окиснення монооксиду вуглецю киснем повітря на окисдно-марганцевому каталізаторі на основі дешевого природного цеоліту розраховано конструктивні характеристики каталітичного реактора. Розроблений контейнер з каталізатором, що чинить технологічно прийнятний гідравлічний опір руху димових газів, запропоновано розміщувати у вогневих каналах камер, які підігріваються димовими газами, багатокамерних печей Рідгамера для випалювання електродних заготовок, що є інноваційним технічним рішенням проблеми очистки димових газів від монооксиду вуглецю. Екологічну безпечність застосування  $MnO_2$  каталізатора на основі цеоліту аргументовано отриманням каталізатора з відпрацьованих сорбентів для очищення марганцевмісної природної води та можливістю його утилізації без регенерації в технологіях отримання інших промислових продуктів з використанням у новітніх природоохоронних заходах.

8. Показано можливість одночасного вирішення складної екологічної проблеми знешкодження відпрацьованих електролітів і травильних розчинів шляхом застосування отриманого феритного шламу в якості дешевого та доступного каталізатора знешкодження монооксиду вуглецю. Перспективністю

використання в якості каталізаторів феритів з наперед заданою ефективністю є їх низька чутливість до каталітичних отрут, а також інертність та стійкість у довкіллі, що не буде створювати проблем з його утилізацією після використання.

9. Запропоновано в якості фіксатора частинок каталізатора використовувати газобетон, котрий має розвинену пористу структуру, що дозволяє не лише забезпечувати максимальний контакт між реагуючими середовищами, а й значно спростити формування робочого простору в реальних установках знешкодження монооксиду вуглецю. Розташування газобетонних блоків з каталізатором безпосередньо на вуглецевому матеріалі пересипки в печах випалювання електродної продукції є інноваційним технічним рішенням проблеми високоефективної очистки димових газів від монооксиду вуглецю та смолистих речовин, що забезпечується можливістю утилізації блоків після відпрацювання на підприємствах електродної промисловості та, в цілому, приведе до зниження матеріальних витрат на виробництві та збереження природних ресурсів.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Монографії:

1. **Іваненко О. І.**, Гомеля М. Д., Панов Є. М., Вагін А. В., Лелека С. В. Підвищення екологічної безпеки ПрАТ «Український графіт» шляхом зниження викидів монооксиду вуглецю. Київ: Видавничий дім «Кондор». 2020. 138 с. *Здобувачем встановлено вплив компонентів вуглецевих матеріалів і технологічних параметрів виробничого процесу на утворення монооксиду вуглецю і смолистих речовин в викидах підприємств вуглеграфітового виробництва.*

2. Радовенчик В. М., **Іваненко О. І.**, Радовенчик Я. В., Крисенко Т. В. Застосування феритних матеріалів в процесах очищення води. Біла Церква: Видавництво О. В. Пшонківський. 2020. 215 с. *Здобувачем висвітлено питання утилізації феритних матеріалів з відпрацьованих травильних розчинів та електролітів у вигляді вторинних продуктів для різних галузей виробництва.*

### Статті у наукових фахових виданнях:

3. Панов Е. Н., Шилович И. Л., **Іваненко Е. И.**, Буряк В. В. Определение состава газовых выбросов обжиговых печей при производстве электродов // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2012. № 1(9). С. 75–77. *Здобувачем визначено склад газових викидів печей випалювання електродної продукції.*

4. Панов Е. Н., Шилович И. Л., **Іваненко Е. И.**, Буряк В. В. Тепловые и химические аспекты образования СО в процессе обжига электродов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. № 4/6 (58). С. 15–18. *Здобувачем проведено оцінку впливу кінетичних факторів на вміст монооксиду вуглецю у газових викидах печей випалювання електродів.*

5. Panov Ye., Gomelia N., **Ivanenko O.**, Vahin A., Leleka S. Estimation of the effect of temperature, the concentration of oxygen and catalysts on the oxidation of



the thermoanthracite carbon material // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2019. № 2/6 (98). P. 43–50. (**Scopus (Q2)**, **Index Copernicus**). *Здобувачем досліджено використання термоантрацитної пересипки печей випалювання електродів як матеріалу для нанесення каталізатора.*

6. Panov Ye., Gomelia N., **Ivanenko O.**, Vahin A., Leleka S. Assessment of the effect of oxygen and carbon dioxide concentrations on gas evolution during heat treatment of thermoanthracite carbon material // Journal of Ecological Engineering. 2020. № 21(2). P. 139–149. (Закордонне видання, **Scopus (Q2)**, **Web of Science**, Польща). *Здобувачем оцінено вплив температури, концентрації кисню на утворення монооксиду вуглецю при термообробці вуглецевих матеріалів.*

7. **Ivanenko O.**, Gomelya N., Panov Ye. Evaluation of the influence of the catalysts application on the level of emissions of carbon monoxide in the manufacture of electrodes // Technology audit and production reserves. 2020. № 4/3(54). P. 4–11. (**Index Copernicus**). *Здобувачем визначено зниження негативного впливу викидів печей випалювання при застосуванні окисно-марганцевого каталізатора.*

8. **Іваненко О. І.**, Носачова Ю. В., Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Особливості застосування каталізаторів різних типів в процесах знешкодження монооксиду вуглецю димових газів // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. №1(19). С. 22–42. (**WorldCat**). *Здобувачем проведено порівняльну характеристику застосування різних каталізаторів для окиснення монооксиду вуглецю.*

9. **Ivanenko O.** Implementation of risk assessment for critical infrastructure protection with the use of risk matrix // ScienceRise. 2020. № 3. P. 26–38. (Закордонне видання, **Index Copernicus**, **WorldCat**, Естонія). *Здобувачем проведено оцінку ризику економічних збитків унаслідок надзвичайних ситуацій в Україні з урахуванням адаптованого підходу Європейського Союзу.*

10. **Іваненко О. І.**, Гомеля М. Д., Панов Є. М. Розробка заходів зі зниження викидів монооксиду вуглецю димових газів печей випалювання під час виробництва електродів // Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського. Серія: Технічні науки. 2020. Том 31 (70). № 4. С. 170–179. (**Index Copernicus**). *Здобувачем визначено вплив складу газової суміші під час випалювання вуглецевого матеріалу на кількість утвореного монооксиду вуглецю без застосування та при нанесенні на поверхню пересипки каталізатора.*

11. **Іваненко О. І.**, Гомеля М. Д., Панов Є. М., Оверченко Т. А. Технічні рішення по зниженню викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях. 2020. № 3(5). С. 45–52. (**Index Copernicus**, **WorldCat**). *Здобувачем досліджено окисно-марганцеві каталізатори на основі цеоліту.*

12. **Іваненко О. І.** Підхід до національної оцінки ризиків для критичної інфраструктури // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2020. № 2(73). С. 9–22. *Здобувачем розроблено методологію оцінки загроз та ризиків для критичної інфраструктури.*

13. **Ivanenko O.**, Radovenchyk V., Radovenchyk I. Neutralization of carbon monoxide by magnetite-based catalysts // Technology audit and production reserves. 2020. № 5/3(55). P. 24–28. (**Index Copernicus**). *Здобувачем визначено ефективність застосування феритних матеріалів в якості каталізатора окиснення монооксиду вуглецю.*

14. **Ivanenko O.**, Radovenchyk V., Overchenko T., Radovenchyk I. Integrated use of magnetite in environmental protection measures // ScienceRise. 2020. № 5. P. 57–65. (Закордонне видання, **Index Copernicus**, **WorldCat**, Естонія). *Здобувачем запропоновано використання магнетиту, отриманого різними методами, для окиснення монооксиду вуглецю.*

15. Karvatskii A., Lazariev T., Leleka S., Mikulionok I., **Ivanenko O.** Determination of parameters of the carbon-containing materials gasification process in the rotary kiln cooler drum // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. № 4/8(106). P. 65–76. (**Scopus (Q2)**, **Index Copernicus**). *Здобувачем запропоновано одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва.*

16. **Іваненко О. І.**, Крисенко Д. А., Крисенко Т. В., Тобілко В. Ю. Використання природного цеоліту Сокирницького родовища для отримання окисдно-марганцевого каталізатора окиснення монооксиду вуглецю // Вісник Херсонського національного технічного університету. 2020. № 3(74). С. 26–37. *Здобувачем обґрунтовано використання природного цеоліту в якості екологічно безпечного компонента каталізаторів окиснення монооксиду вуглецю.*

17. Panov Ye., Gomelya N., **Ivanenko O.**, Vahin A., Leleka S. Determination of the conditions for carbon materials oxidation with carbon monoxide formation at high temperatures // Chemistry & Chemical Technology. 2020. №14(4). P. 545–552. (**Scopus (Q3)**, **Web of Science**, **Index Copernicus**, **WorldCat**). *Здобувачем оцінено вплив компонентів електродних заготовок і пересипки печей випалювання на утворення монооксиду вуглецю.*

18. Панов Є. М., Карвацький А. Я., Лелека С. В., Мікульонюк І. О., **Іваненко О. І.** Сучасний стан проблеми складання колон заготовок електродів для їх графітування в печах прямого нагрівання // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. № 3 (19). С. 7–12. (**WorldCat**). *Здобувачем запропоновано для підвищення екологічної безпеки вдосконалювати склад електроконтактних прокладок.*

19. **Ivanenko O.**, Trypolskyi A., Khokhotva O., Strizhak P., Leleka S., Mikulionok I. The kinetic parameters of the smoke gases purification process from carbon monoxide on a zeolite-based manganese oxide catalyst // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2020. № 6/6(108). P. 50–58. (**Scopus (Q2)**, **Index Copernicus**). *Здобувачем визначено кінетичні особливості процесу окиснення монооксиду вуглецю на окисдно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту.*

20. **Іваненко О. І.**, Трипольський А. І., Гомеля М. Д., Радовенчик В. М. Кінетика процесу каталітичного окиснення монооксиду вуглецю на окисдно-марганцевому каталізаторі на основі цеоліту // Збірник наукових праць Національного гірничого університету. 2020. № 62. С. 126–138. *Здобувачем одержано кінетичні параметри для розрахунку каталітичного реактора.*

21. **Іваненко О. І.**, Носачова Ю. В., Крисенко Т. В. Комплексне використання природного кліноптилоліту в технологіях захисту навколишнього середовища // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Серія: Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. 2020. № 4(19). С. 66–82. (**WorldCat**). *Здобувачем показано, що цеоліт-кліноптилоліт є комплексним матеріалом, що може бути застосований в циклі ресурсоефективних технологічних процесів.*

**Тези доповідей у збірках матеріалів конференцій:**

22. **Іваненко О. І.**, Радовенчик В. М. Використання феритного методу для очищення стічних вод від іонів важких металів // Праці наукової конференції молодих учених «Охорона водного басейну та контроль якості води». Інститут колоїдної хімії та хімії води імені А. В. Думанського НАН України: Київ. 2004. С. 30–33.

23. Панов Е. Н., Шилович И. Л., **Іваненко Е. И.**, Буряк В. В. Исследование газовой выделений обжиговых печей при производстве электродов // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (8–12 травня 2012 р., Миколаїв). Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова: Миколаїв. 2012. С. 78–80.

24. Gomelya N. D., **Ivanenko E. I.** The estimation of influence of kinetic factors on content of CO in the process of baking of electrodes // The IX International Youth Science Environmental Forum «Ecobaltica-2012» (29–30 November 2012, St-Petersburg, Russia). Book of abstracts: St-Petersburg. 2012. С. 89.

25. **Іваненко О. І.**, Булгаков Є. С., Ігнат'єва М. В. Оцінка впливу нанесеного на вуглецевий матеріал оксиду марганцю (IV) на інтенсивність окиснення вуглецю // Матеріали XX Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (23 травня 2019 р., Київ). Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». 2019. С. 54–55.

26. **Іваненко О. І.**, Булгаков Є. С. Оцінка впливу температури, концентрації кисню в газоповітряній суміші на вихід монооксиду вуглецю при термічній обробці вуглецевого матеріалу // Матеріали XIII Міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження» (20–22 вересня 2019 р., Миколаїв). Миколаїв: Видавець Торубара В. В. 2019. С. 83–84.

27. **Іваненко О. І.**, Оверченко Т. А., Ігнат'єва М. В. Оцінка впливу температури, концентрації кисню на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу // Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (29–30 квітня 2020 р., Чернігів). Чернігів: Національний університет «Чернігівська політехніка». 2020. С. 104–105.

28. **Іваненко О. І.**, Оверченко Т. А., Ігнат'єва М. В. Оцінка впливу каталізаторів на окиснення термоантрацитного вуглецевого матеріалу // Матеріали XXI Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (21–22 травня 2020 р., Київ). Київ: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря

Сікорського». 2020. С. 162–164.

29. **Іваненко О. І.**, Оверченко Т. А., Наконечна М. В. Застосування технічних рішень для зниження викидів монооксиду вуглецю з димовими газами печей для випалювання електродів // Матеріали X Всеукраїнської науково-практичної Інтернет-конференції «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» ТЕБ-2020 (20-29 жовтня 2020 р., Ірпінь). Ірпінь: Університет державної фіскальної служби України. 2020. С. 166–169.

30. **Ivanenko O.**, Radovenchyk V., Overchenko T., Radovenchyk I. Integrated use of magnetite in environmental protection measures // VIII Scientific conference «Fundamental and applied research in modern science» (30 October 2020, Kharkiv). Tallin, Estonia: Scientific Route OÜ. 2020. P. 57–65.

31. Лелека С. В., Карвацький А. Я, Мікульонюк І. О., **Іваненко О. І.**, Витвицький В. М. Моделювання енергоефективних та екологічно безпечних процесів графітування електродної продукції в печах Ачесона // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Комп'ютерне моделювання та оптимізація складних систем» (4-6 листопада 2020 р., Дніпро). Дніпро: ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет». 2020. С. 47–48.

## АНОТАЦІЯ

**Іваненко О. І. Наукові основи зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря підприємствами вуглеграфітового виробництва.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – Екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена створенню наукових основ зниження екологічних ризиків забруднення атмосферного повітря підприємствами вуглеграфітового виробництва в печах випалювання вуглецевого матеріалу шляхом цілеспрямованого одержання та використання каталітичних систем окиснення монооксиду вуглецю та смолистих речовин, активними компонентами яких є чисті та змішані оксиди дешевих перехідних металів на доступному природному або промисловому носії, а також шляхом обґрунтування доцільності застосування діючого обладнання обертових печей з прожарювання вуглецевих матеріалів для одержання синтез-газу з використанням відходів виробництва у вигляді пилової фракції термообробленого нафтового коксу або антрациту.

Використання результатів роботи дасть можливість вирішити проблеми перевищення викидів монооксиду вуглецю та смолистих речовин в атмосферне повітря на підприємствах вуглеграфітового виробництва і знизити негативний вплив шкідливих забруднюючих речовин на здоров'я населення у житловій забудові у зоні дії викидів, а також забезпечити скорочення питомих витрат матеріальних ресурсів та енергії в технологічних процесах.

*Ключові слова:* екологічний ризик, монооксид вуглецю, окиснення, вуглецеві матеріали, електродне виробництво, каталізатор, цеоліт, газобетон.

## ANNOTATION

**Ivanenko O. I. Scientific bases of reduction of ecological risks of atmospheric air pollution by the enterprises of carbon graphite production.** – The manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the Doctor of Technical Sciences on a specialty 21.06.01 – Ecological safety. – National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” MES of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation work is devoted to creation of scientific bases of atmospheric air pollution ecological risks reduction by the enterprises of carbonite production in furnaces of burning of carbon material by purposeful reception and use of catalytic systems of oxidation of carbon monoxide and resinous substances, active components of which are pure and mixed oxides of cheap transition metals on an available natural or industrial carrier, as well as by substantiating the feasibility of using existing equipment of rotary kilns for calcination of carbonaceous materials for synthesis gas using production waste in the form of dust fraction of heat-treated anthracite or petroleum.

It is substantiated that taking into account the importance and scale of the enterprise of carbon graphite production can be attributed to the critical infrastructure. Thus, there is a need to analyze the nature of changes in emergencies of man-made and natural nature in Ukraine, adaptation of international experience in national risk assessment for critical infrastructure, the possibility of its implementation and practical application in Ukraine, risk assessment of economic losses due to emergencies of various origins in Ukraine, focusing on emergencies due to the presence in the environment of harmful pollutants in excess of the maximum allowable concentration in the emissions of electrode enterprises.

As a result of assessing the impact of the enterprise of carbon production on the level of environmental pollution, taking into account the size of the sanitary protection zone, it is established that the concentration of carbon monoxide in emissions exceeds the emission standard approved in Ukraine. It is noted that when assessing the risk of economic losses due to emergencies in Ukraine, taking into account the adapted approach of the European Union, the average level of risk of economic losses due to emergencies due to the presence of harmful pollutants in the environment exceeds the maximum allowable concentration.

It is determined that the use of manganese dioxide-modified pouring is a cheap, simple and convenient method of preventing emissions of carbon monoxide into the atmosphere in the processes of burning electrodes. The advantage of using modified pouring is low material costs for the processing of carbon material in comparison with significant investments in the construction of catalytic reactors for the disposal of carbon monoxide. The disadvantage of this process is the increase in carbon material losses due to the acceleration of the oxidation processes of the pouring.

A cheap catalyst for the disposal of carbon monoxide based on magnetite particles received by chemical condensation was obtained. To adjust the properties of the particles used the build-up method, the process of freezing-thawing and changing the ratio of components in the initial solutions. The use of spent electrolytes and

pickling solutions as raw materials will simultaneously solve the complex environmental problem of their disposal. The disadvantage of using magnetite is its low oxidation state and low velocity of the gas-air mixture.

An effective oxide-manganese catalyst based on natural zeolite-clinoptilolite of the Sokyrnytsia deposit has been developed, which is placed in containers in the fire channels of chambers heated by flue gases of multi-chamber furnaces for firing electrode blanks. It is determined that the kinetics of carbon monoxide oxidation process by air oxygen on a manganese oxide-manganese catalyst is described by a first-order equation. The kinetic parameters of the process are calculated: the effective and true rate constants and activation energy. Using criterion dependences in the form of the Carberry test, it was determined that the reaction of oxidation of carbon monoxide by oxygen is not limited by the diffusion of carbon monoxide from the gas stream to the outer surface of the catalyst. It is shown that the transport of carbon monoxide molecules inside the catalyst granules proceeds in the Knudsen mode. The design characteristics of the catalytic container with the catalyst are calculated.

An innovative technical solution to the problem of flue gas purification from carbon monoxide is the use of industrial aerated concrete to fix carbon monoxide oxidation catalysts, which allows to build fundamentally new schemes of carbon monoxide neutralization when placing modified units directly on the load electrode system, which significantly simplifies the process. The high efficiency of zeolite and aerated concrete catalysts in the oxidation of volatile resinous substances is shown. The advantage of the use of block oxide-metal aerated concrete catalysts, along with the ease of installation is also a long service life, which is associated with a low degree of coking and adhesion of resinous substances during operation. When using the proposed catalysts in production conditions, the requirements for the standard for emissions of carbon monoxide with flue gases are met.

It is formulated a mathematical model of the process of carbonaceous material particles gasification in a continuous-discrete formulation, which includes thirteen global reactions, four of which are heterogeneous and nine are homogeneous. A numerical model of the process of gasification of the dust fraction of carbonaceous material in the cooling drum of a rotary kiln in axisymmetric formulation has been developed. Using the developed numerical model, the expediency of the process of gasification of the carbonaceous filler in the cooling drum of the rotary kiln was evaluated. Verification of the developed numerical model is performed.

The analysis of the obtained results shows that in the case of using a cooling drum to generate synthesis gas, it is necessary to rationally combine two different functions - the combustion chamber and the refrigerator. On the one hand, the cooling drum should have a high temperature zone for the generation of synthesis gas with a high yield of combustible components, and on the other – a cooling zone to obtain the output material with a given temperature. The obtained calculation data confirm the possibility of using industrial equipment for the generation of synthesis gas by burning production waste – the dust fraction of coke and the heat of the material coming from the rotary kiln.

*Key words:* environmental risk, carbon monoxide, oxidation, carbon-containing materials, electrode production, catalyst, zeolite, aerated concrete.